III-19.128 v.I

DUMITRU BULGARIU
LAURA BULGARIU

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZĂ – PRINCIPII 2

Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza" Iași

Dumitru BULGARIU

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZĂ

PRINCIPII

Volumul I

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Carte publicată cu sprijinul Ministerului Educaţiei, Cercetării, Tineretului şi Sportului, prin Autoritatea Naţională pentru Cercetare Ştiinţifică, grant PNCDI nr. 51045 / 2007-2010 (ECOSEUMET)

Referenţi ştiinţifici:

Prof. univ. dr. ION SANDU
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi

Prof. univ. dr. TEODOR MĂLUŢAN
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iaşi

Conf. univ. dr. TRAIAN GAVRILOAIEI
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi

Redactor: Mariana Pricop
Coperta: Manuela Oboroceanu

ISBN: 978-606-714-049-1 general
ISBN 978-606-714-050-7 – vol. 1

© Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza", Iaşi, 2014
700109 – Iaşi, str. Pinului, nr. 1A, tel./fax: (0232) 314947
http:// www.editura.uaic.ro e-mail: editura@uaic.ro

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dumitru BULGARIU

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZĂ

PRINCIPII

Volumul I

B.C.U. IASI
791796

Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi
2014

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
BULGARIU, DUMITRU
Metode instrumentale de analiză: principii /
Dumitru Bulgariu. - Iaşi: Editura Universităţii „Al. I. Cuza", 2014
ISBN 978-606-714-049-1
Vol. 1. - 2014. - Bibliogr. - ISBN 978-606-714-050-7

54

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Introducere

I. NOŢIUNI INTRODUCTIVE

I.1. PROBLEMATICA ANALIZEI INSTRUMENTALE ÎN GEOŞTIINŢE. 11
I.2. STRATEGIA EXPERIMENTALĂ ÎN GEOCHIMIA ANALITICĂ. 13
I.3. METODELE DE ANALIZĂ ÎN GEOCHIMIA ANALITICĂ 16
I.3-1. Clasificarea metodelor de analiză. 16
I.3-2. Metodele chimice de analiză 24
I.3-3. Metodele instrumentale de analiză. 25
I.3-4. Metodele de separare şi concentrare 27
I.4. PROCES ANALITIC DE MĂSURĂ. 30
I.5. STANDARDE CHIMICE. GEOSTANDARDE. 32
I.6. FAZE. CONSTITUENŢI. COMPONENŢI. SPECII CHIMICE 34
I.7. SELECŢIA METODELOR ANALITICE 39
I.7-1. Aspecte generale 39
I.7-2. Acurateţea şi precizia metodelor analitice. 41
I.7-3. Sensibilitatea şi selectivitatea metodelor analitice 42
I.7-4. Domeniul de lucru al metodelor analitice 45
I.8. ETALONAREA METODELOR ŞI APARATELOR ANALITICE 46
I.8-1. Metoda curbei de etalonare. 46
I.8-1.1. Procedeul de lucru 47
I.8-1.2. Determinarea concentraţiei analitului 48
I.8-2. Metoda adiţiilor standard 49
I.8-3. Metoda standardului intern 50
I.9. ERORILE ANALITICE 51
I.9-1. Surse de erori. Clasificarea erorilor experimentale 52
I.9-2. Erori absolute. Erori relative 53
I.9-3. Erorile globale de analiză. 56
I.10. PRELUCRAREA ŞI INTERPRETAREA DATELOR EXPERIMENTALE 60
I.10-1. Noţiuni şi concepte de bază. 61
I.10-2. Eliminarea datelor nesigure. 68
I.10-3. Propagarea erorilor 70
Bibliografie 73

II. PROBELE PENTRU ANALIZE

II.1. CONSIDERAŢII GENERALE. 77
II.2. PRELEVAREA PROBELOR. 80
II.2-1. Principii generale. 80

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.2-2. Prelevarea probelor solide 82
II.2-2.1. Problematica generală 83
II.2-2.2. Prelevarea probelor de rocă 88
II.2-2.3. Prelevarea probelor de sol poluat 89
II.2-3. Prelevarea probelor lichide 92
II.2-3.1. Problematica generală 93
II.2-3.2. Prelevarea probelor pentru studii geochimice . 94
II.2-3.3. Prelevarea probelor pentru studii de poluare. . 95
II.2-3.4. Conservarea probelor lichide. 98
II.2-4. Prelevarea probelor gazoase. 100
II.2-4.1. Problematica generală 100
II.2-4.2. Prelevarea probelor pentru studii de poluare. . 102
II.3. PREGĂTIREA PROBELOR PENTRU ANALIZE. 108
II.3-1. Reducerea volumetrică a probelor 109
II.3-1.1. Principii generale. 109
II.3-1.2. Aparatură şi procedee de lucru 110
II.3-1.3. Precauţii la efectuarea operaţiei de mărunţire 114
II.3-2. Omogenizarea şi obţinerea probelor medii 117
II.3-2.1. Principii generale. 117
II.3-2.2. Aparatură şi procedee de lucru 118
II.3-3. Pregătirea probelor pentru analize fizico-chimice. 121
II.3-3.1. Principii generale. 122
II.3-3.2. Pregătirea probelor de rocă. 123
II.3-3.3. Pregătirea probelor de minereu. 126
II.3-3.4. Pregătirea probelor de sol. 127
II.3-4. Solubilizarea probelor. 129
II.3-4.1. Aspecte generale. 129
II.3-4.2. Dezagregarea acidă pe cale umedă 131
II.3-4.3. Dezagregarea alcalină pe cale umedă 134
II.3-4.4. Dezagregarea cu acizi sub presiune. 135
II.3-4.5. Dezagregarea prin topire cu fondanţi. 139
II.3-4.6. Dezagregarea compuşilor organici. 144
II.3-4.7. Alte metode de solubilizare. 147
II.4. ELIMINAREA INTERFERENŢELOR 152
II.4-1. Principii generale. 152
II.4-2. Procedee de mascare. 155
II.4-3. Eficienţa mascării şi selectivitatea reacţiilor chimice. . . . 159
II.4-4. Agenţi de mascare. 160
II.4-5. Demascarea reacţiilor 163
Bibliografie. 164

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III. METODE DE SEPARARE ŞI CONCENTRARE

III.1. PRINCIPII GENERALE 169
III.1-1. Problematica metodelor de separare şi concentrare . . . 169
III.1-2. Clasificarea metodelor de separare şi concentrare 171
III.1-3. Caracteristicile metodelor de separare 174
III.1-4. Echilibrul de separare. 177
III.1-4.1. Legea fazelor. 179
III.1-4.2. Formularea generală a echilibrului interfazic 180
III.1-4.3. Echilibrul interfazic şi echilibrul chimic 182
III.1-4.4. Echilibrul de repartiţie interfazică. 183
III.1-4.5. Echilibrul chimic secundar. 187
III.2. SEPARAREA MINERALELOR PRIN METODA CU LICHIDE GRELE. 189
III.2-1. Principiul metodei 189
III.2-2. Lichide grele uzuale. 190
III.2-3. Aparatură şi procedee de lucru 192
III.2-4. Recomandări generale. Aplicabilitatea şi limitele metodei 195
III.3. SEPARAREA MINERALELOR PRIN METODA MAGNETICĂ IZODINAMICĂ. 198
III.3-1. Principii generale 199
III.3-1.1. Magnetismul mineralelor 199
III.3-1.2. Factorii care influenţează susceptibilitatea magnetică. 202
III.3-2. Aparatura. 205
III.3-2.1. Separatorul izodinamic Frantz 205
III.3-2.2. Teoria separării. 206
III.3-2.3. Calibrarea separatorului magnetic Frantz. 208
III.3-3. Procedee de lucru 210
III.3-3.1. Metodologia generală de lucru 210
III.3-3.2. Separarea mineralelor din roci eruptive 212
III.3-3.3. Separarea mineralelor grele din roci sedimentare, nisipuri şi reziduuri insolubile ale calcarelor. 214
III.3-4. Recomandări generale. Aplicabilitatea şi limitele metodei. 215
III.4. SEPARAREA ŞI CONCENTRAREA PRIN EXTRACŢIE 216
III.4-1. Principii generale 217
III.4-1.1. Problematica metodelor de separare şi concentrare prin extracţie. 217
III.4-1.2. Sisteme de extracţie. 222
III.4-1.3. Echilibrul de extracţie. Legea lui Nernst 226
III.4-1.4. Parametrii procesului de extracţie 229

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.4-2. Extracţia chelaţilor metalici. 234
III.4-2.1. Aspecte generale. 234
III.4-2.2. Echilibrul de extracţie a chelaţilor metalici. . . 235
III.4-2.3. Extracţia complecşilor metalici cu ditizonă. . . 238
III.4-2.4. Extracţia complecşilor metalici oxină 239
III.4-3. Sisteme de extracţie sinergetice 242
III.4-4. Sisteme de extracţie cu două faze apoase. 245
III.4-4.1. Formarea sistemelor de extracţie pe bază de polietilenglicol (PEG) 246
III.4-4.2. Diagrama de fază a sistemelor apoase Bifazice. 249
III.4-4.3. Factorii care influenţează formarea sistemelor cu două faze apoase. 250
III.4-4.4. Aplicaţii ale sistemelor de extracţie cu două faze apoase. 254
III.4-5. Extracţia solid – lichid. 268
III.4-5.1. Extracţia analitului din faze solide 269
III.4-5.2. Extracţia cu solvenţi imobilizaţi pe suport solid 275
III.4-6. Extracţia cu fluide supracritice. 277
III.4-6.1. Fluidele supracritice 277
III.4-6.2. Factorii care influenţează eficienţa extracţiei în sisteme cu fluide supracritice 279
III.4-6.3. Echipamente utilizate la extracţia cu fluide supracritice. 279
III.4-6.4. Aplicaţii ale extracţiei cu fluide supracritice. . 280
III.4-7. Extracţia prin membrane lichide. 283
III.4-8. Extracţia prin micele inverse 285
III.4-8.1. Micelele inverse. 285
III.4-8.2. Mecanismul extracţiei prin micele inverse. . . 286
III.4-8.3. Aplicaţii ale sistemelor de extracţie prin micele inverse. 289
III.4-9. Concentrarea prin extracţie. 291
III.5. Separarea cu schimbători de ioni. 294
III.5-1. Schimbătorii de ioni 295
III.5-2. Mecanismul schimbului ionic 300
III.5-3. Selectivitatea schimbului ionic. 303
III.5-4. Procedee de schimb ionic 304
III.5-5. Aplicaţiile schimbătorilor de ioni. 305
Bibliografie 308

BCU "Ion Creangă" UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

Cartea se adresează în primul rând studenţilor şi specialiştilor din domeniul Geoştiinţelor, însă prin conţinutul ei poate fi utilă tuturor celor care, direct sau indirect, sunt preocupaţi de aplicabilitatea metodelor instrumentale de analiză în diferite domenii.

Problematica generală a metodelor instrumentale de analiză a fost cuprinsă în trei volume. Primul volum include aspectele referitoare la noţiunile şi conceptele de bază, prelevarea şi pregătirea probelor pentru analize, metodele de separare şi concentrare. În volumul II sunt prezentate aspectele referitoare la metodele de determinare, grupate în funcţie de principiile care stau la baza lor (metode spectrometrice de analiză, metode electroanalitice, metode cromatografice de separare şi determinare, metode difractometrice de analiză, metode termice de analiză etc.). Primele două volume tratează principiile teoretice care stau la baza metodelor şi a aparaturii de lucru, procedeele experimentale şi aplicaţiile acestor metode în diferite domenii. O atenţie deosebită a fost acordată aplicaţiilor în domeniul Geoştiinţelor (în special în domeniile Geochimie, Inginerie Geologică şi Ştiinţa Mediului). În volumul III sunt prezentate o serie de aplicaţii practice (lucrări de laborator, probleme şi aplicaţii numerice) pentru fiecare tip de metodă în parte, în corelaţie cu principiile discutate în primele două volume.

Modul de structurare a materialului urmează îndeaproape logica normală de realizare a studiilor experimentale din domeniul Geoştiinţelor. Din punctul de vedere al autorului, la realizarea analizelor pe „probe geologice" etapele de prelevare a probelor şi pregătirea lor pentru analize au un rol fundamental – calitatea rezultatelor analitice şi a interpretărilor formulate în baza lor sunt direct dependente de modul în care sunt aplicate procedeele de prelevare şi de pregătire a probelor. În acest context, autorul a încercat să coreleze cât mai bine principiile şi procedeele de prelevare şi pregătire a probelor cu cele ale metodelor de determinare efectivă, pentru a facilita înţelegerea conexiunilor fireşti dintre „proba geologică" din mediul ei natural şi rezultatele analitice obţinute în laborator.

În text sunt incluse, alături de problemele specifice metodelor instrumentale de analiză, o serie de noţiuni, concepte, definiţii etc. conexe acestui domeniu, dar care au un aport considerabil în înţelegerea problematicii metodelor instrumentale de analiză. Astfel, acolo unde s-a considerat necesar au fost intercalate ca „text box" observaţii (marcare în text: O.II-3 –

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
GEOGRAFIE

observaţia 3 din capitolul II), exemple (marcare în text: E.I-8 – exemplul 8 din capitolul I) şi definiţii (marcare în text: D.I-5: definiţia 5 din capitolul I). Procedând aşa am încercat să dăm posibilitatea cititorilor să înţeleagă şi să coreleze mai uşor noţiunile de bază şi procedeele experimentale.

În tratarea diferitelor aspecte referitoare la metodele instrumentale de analiză, alături de abordările tradiţionale, au fost incluse şi aspectele de noutate din diferite domenii de aplicare a metodelor instrumentale de analiză. Deşi o serie dintre aceste aspecte nu sunt foarte bine cunoscute şi studiate, includerea lor este posibil să stârnească interesul unor cititori de a aprofunda şi chiar dezvolta aceste aspecte.

Discuţiile propuse de autor, deşi ar putea genera imaginea falsă a unui mozaic de concepte şi noţiuni, au scopul de a sintetiza multitudinea de informaţii, din domenii foarte variate, referitoare la metodele instrumentale de analiză. Nu s-a pus problema limitării la descrieri axiomatice a diferitelor tehnici şi procedee experimentale, sau a unor noţiuni şi principii, ci s-a încercat o abordare mai largă a problemelor, fără a diminua însă rigurozitatea şi acurateţea.

Prin modul de selecţionare şi organizare a conţinutului din aceste cărţi autorul nu a avut intenţia de a impune anumite concepţii şi stiluri de lucru, ci s-a încercat o abordare interdisciplinară a mai multor variante posibile de rezolvare a unor probleme foarte complexe pe care le ridică analiza instrumentală şi în particular aplicarea metodelor instrumentale de analiză în Geoştiinţe. Contextul ceva mai amplu al discuţiilor promovat în această lucrare nu are scopul de a bombarda cititorul cu informaţii, ci de a lăsa deschisă posibilitatea fiecăruia de a căuta sensurile şi semnificaţiile informaţiilor dincolo de limitele impuse de apartenenţa la un domeniu ştiinţific sau altul. Din acest motiv, şi nu numai, ne exprimăm anticipat mulţumirile pentru orice sugestie ce va fi transmisă de cititori, în vederea reconsiderării unor opinii proprii exprimate în lucrare şi care se află într-o eventuală contradicţie cu experienţa specialiştilor din domeniu.

Autorul

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.
NOŢIUNI INTRODUCTIVE

Cercetarea sistemelor şi fenomenelor specifice geologiei şi geochimiei se bazează în mare măsură pe rezultatele furnizate de analizele chimice şi instrumentale. Comparativ cu alte metode de analiză, metodele chimice şi instrumentale au putere de rezoluţie şi capacitate de decelare superioare, sunt mai uşor de adaptat scopurilor urmărite şi, de multe ori, mai rapide şi mai ieftine. Dezvoltarea prioritară a acestor metode de studiu şi importanţa acordată în cadrul strategiilor experimentale aplicate în geoştiinţe sunt în egală măsură şi necesare, şi justificate. Practic, nu se poate pune problema realizării unor studii geochimice şi / sau geologice complexe, interdiciplinare, fără aportul metodelor chimice şi instrumentale de analiză. Metodele chimice şi instrumentale de analiză nu substituie însă metodele geochimice şi geologice tradiţionale, ci le completează şi le potenţează capacitatea de investigare.

I.1.
PROBLEMATICA ANLIZEI INSTRUMENTALE ÎN GEOŞTIINŢE

În cadrul geoştiinţelor s-a conturat recent ca domeniu relativ distinct „geochimia analitică". Într-o accepţiune de maximă generalitate, *obiectivul principal al geochimiei analitice îl reprezintă elaborarea teoriilor şi metodelor de analiză calitativă şi cantitativă, chimice şi instrumentale, pentru stabilirea compoziţiei şi structurii materialelor geologice*. Se poate spune că geochimia analitică trebuie să „moştenească", pe de, o parte pragmatismul chimiei analitice şi, pe de altă parte, realitatea obiectivă a ştiinţelor geologice. Nu se poate vorbi de un transfer mecanic de metode şi strategii de analiză între chimia analitică şi geoştiinţe. Este vorba mai degrabă de o redimensionare a unor strategii, metode şi tehnici de studiu astfel încât acestea să răspundă cât mai bine cerinţelor din domeniul geoştiinţelor.

Termenii de „materiale geologice" şi „probe geologie", pot desemna materiale ca minerale, minereuri, roci, soluri, sau, la fel de bine, probe de ape (de râu, marine, subterane, hidrotermale), aer etc. Indiferent însă la care tip de „probă geologică" se face referire, trebuie să se aibă în vedere câteva aspecte importante pentru practica analitică.

- Caracterizarea univocă şi riguroasă a probelor geologice necesită investigaţii laborioase care depăşesc cu mult limitele metodelor analitice convenţionale. De exemplu, pentru caracterizarea unei roci, compoziţia chimică este necesară, însă nu şi suficientă. În astfel de cazuri, strategiile

experimentale, alături de analizele chimice (*ss.* determinarea compoziţiei chimice), includ analize mineralogice (determinarea conţinutului de minerale componente şi modul lor de asociere), studii de structură şi textură etc., iar informaţiile obţinute trebuie corelate între ele şi interpretate integrat. Aceasta deoarece analiza probelor geologice nu se limitează doar la determinarea unor compoziţii sau structuri.

• Probele geologice sunt extrem de complexe şi variate (ca tip, provenienţă, stare de agregare, compoziţie chimică şi mineralogică, structură, textură etc.). Ca urmare, *metodologiile de analiză a probelor geologice trebuie concepute şi aplicate în practică concordant cu natura acestora şi obiectivele urmărite*.

• Pentru probele geologice, noţiunile de „constituent", „component" şi „specie" pot avea mai multe semnificaţii, în funcţie de natura (mineral – primar, secundar, accesoriu etc.; component chimic – atom, ion, moleculă) şi conţinutul (component major, minor, urmă etc.) acestora în proba analizată, rolul atribuit în geneza şi evoluţia materialului din care provine proba pentru analiză (mineral formator de roci, element formator de minerale, element mobil, fix etc.), importanţa (ştiinţifică sau tehnologică) atribuită unui component dat (component util, accesoriu, poluant etc.) sau forma sub care se realizează determinarea. În literatura de specialitate există anumite divergenţe în ceea ce priveşte semnificaţiile noţiunilor de constituent, component şi specie, respectiv ierarhia dintre acestea în cazul probelor geologice. Astfel, din punct de vedere economic un interes deosebit vor avea constituenţii minerali în care se concentrează un anumit component util. Din punct de vedere strict ştiinţific un interes deosebit pot avea constituenţii, componenţii şi speciile (minerale şi / sau chimice) cu rol de „marker" în geneza şi evoluţia anumitor roci şi minerale, dar care nu prezintă interes economic. Din punct de vedere ecologic un interes deosebit vor avea speciile cu acţiune nocivă asupra omului şi asupra ecosistemelor.

• Conţinutul unui component într-o probă geologică, pe lângă semnificaţia analitică, are şi o semnificaţie concretă în raport cu materialul din care provine proba, în sensul că o valoare de conţinut pentru un anumit component poate indica o anumită comportare geochimică a acestuia. Studiile geochimice şi rezultatele obţinute prin analiza diferitelor probe geologice (roci, minereuri, minerale, sol, apă etc.) sunt utilizate pentru rezolvarea diferitelor probleme fundamentale ale geochimiei: distribuţia şi migraţia elementelor chimice în sistemele geochimice; originea zăcămintelor de minereuri sau combustibili fosili; studiul speciaţiei şi mobilităţii elementelor chimice în sistemele geochimice şi impactul lor asupra mediului înconjurător etc. Pentru astfel de studii este important nu numai conţinutul de elemente majore, ci şi conţinutul de elemente minore sau în urme. Geochimia modernă a arătat

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

faptul că valorile de conţinut ale elementelor minore şi urmă, modul de distribuţie în minerale şi corelaţiile dintre acestea sunt foarte utile în scop analitic. Însă obţinerea informaţiilor de acest tip se poate realiza numai pe baza unor strategii experimentale laborioase, bazate în special pe metode instrumentale de mare precizie şi finețe, capabile să determine componenţi aflaţi în concentraţii foarte mici (de ordinul ppm - părţi pe milion şi ppb – părţi pe bilion) în matrici cu compoziţii complexe. De asemenea, studiile geochimice moderne solicită, nu numai metode pentru determinarea conţinuturilor totale ale componenţilor, ci şi compoziţia locală a acestora, respectiv informaţii referitoare la „starea" anumitor componenţi în probele analizate (modul de „legare" – la suprafaţa sau în interiorul reţelelor cristaline; starea de oxidare, numărul de coordinare etc.).

I.2. STRATEGIA EXPERIMENTALĂ ÎN GEOCHIMIA ANALITICĂ

Efectuarea analizei unui „material geologic", prin metode chimice sau instrumentale, necesită cunoaşterea proprietăţilor fizice şi chimice ale materialelor analizate şi a legilor fundamentale ale chimiei, geochimiei şi geologiei. Aproape fără excepţie, orice metodă de analiză exploatează, într-o formă sau alta, corelaţiile reciproce dintre compoziţia, structura şi proprietăţile substanţelor [*figura I.1*].

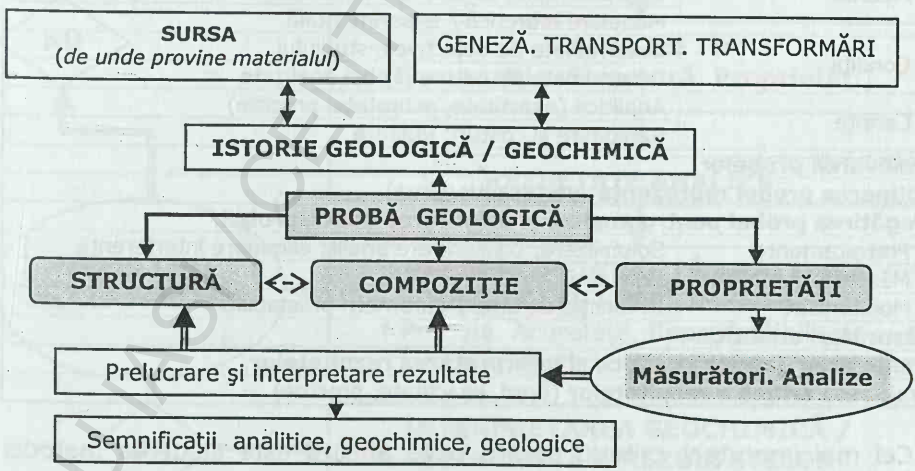


Figura I.1. Logica formală a strategiilor de studiu în geoştiinţe.

În cazul probelor geologice aceste corelaţii sunt necesare dar nu şi suficiente. Caracterizarea riguroasă a probelor geologice necesită o serie de

studii suplimentare referitoare la „istoria" geologică şi geochimică a probei studiate, deoarece este important în interpretarea rezultatelor să se cunoască „de unde" (sursa) şi „cum" (geneza, transportul, transformările etc.) au provenit în perimetrul studiat materialele din care au fost prelevate probele analizate, cadrul fizico-geografic şi geologic al zonei cercetate etc.

Indiferent în ce domeniu sunt aplicate metodele de analiză (chimice sau instrumentale), corelarea principiilor teoretice cu datele experimentale este fundamental necesară, deoarece numai în acest mod se poate realiza importanţa fiecărei etape dintr-un procedeu de analiză [*tabelul I.1*] aplicat şi semnificaţiile concrete ale rezultatelor experimentale.

În ultimul timp tot mai mulţi cercetători susţin necesitatea introducerii termenului de „strategie experimentală" sau „strategie a metodologiei analitice", desemnând prin aceasta strategia efectuării practice a unei analize.

Determinarea compoziţiei şi structurii materialelor geologice necesită elaborarea unor strategii experimentale complexe, în care etapele de lucru trebuie să ţină cont de scopul urmărit, complexitatea probelor studiate, metodele cele mai adecvate pentru obţinerea informaţiilor cerute, obiectivele propuse, disponibilităţile tehnice, costul şi utilitatea studiului. În astfel de cazuri este mult mai dificil de formulat un algoritm general, cu un domeniu de aplicabilitate mai larg.

Tabelul I.1. Etapele generale ale unei analize [după *D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989*].

1. Alegerea procedeelor analitice:	
A. Metode	Chimice
	Instrumentale, cu sau fără modificări de substanţă
	Modelare teoretică / experimentală
B. Condiţii	Determinate de obiectivele studiului
	Determinate de natura probei analizate
C. Cerinţe	Analitice (exactitate, acurateţe, precizie)
	Rapiditate şi costuri; utilitate
2. Prelevarea probelor	
3. Obţinerea probei reprezentative (eşantionarea)	
4. Pregătirea probei pentru analiză şi asigurarea contraprobei:	
A. Pretratamente	Solubilizare; concentrare analit; eliminare interferenţe
B. Măsurători analitice	Etalonări
C. Monitorizări	În funcţie de timp / parametri prestabiliţi
5. Măsurători analitice.	
6. Prelucrarea datelor analitice şi interpretarea rezultatelor.	
7. Evaluarea critică a rezultatelor (erori, exactitate, precizie).	

Cel mai important criteriu pentru orice analiză este alegerea metodei sau procedeului cel mai adecvat în raport cu problema propusă. Alegerea a două metode care se completează reciproc constituie o modalitate de rezolvare superioară a diferitelor probleme analitice în geoştiinţe.

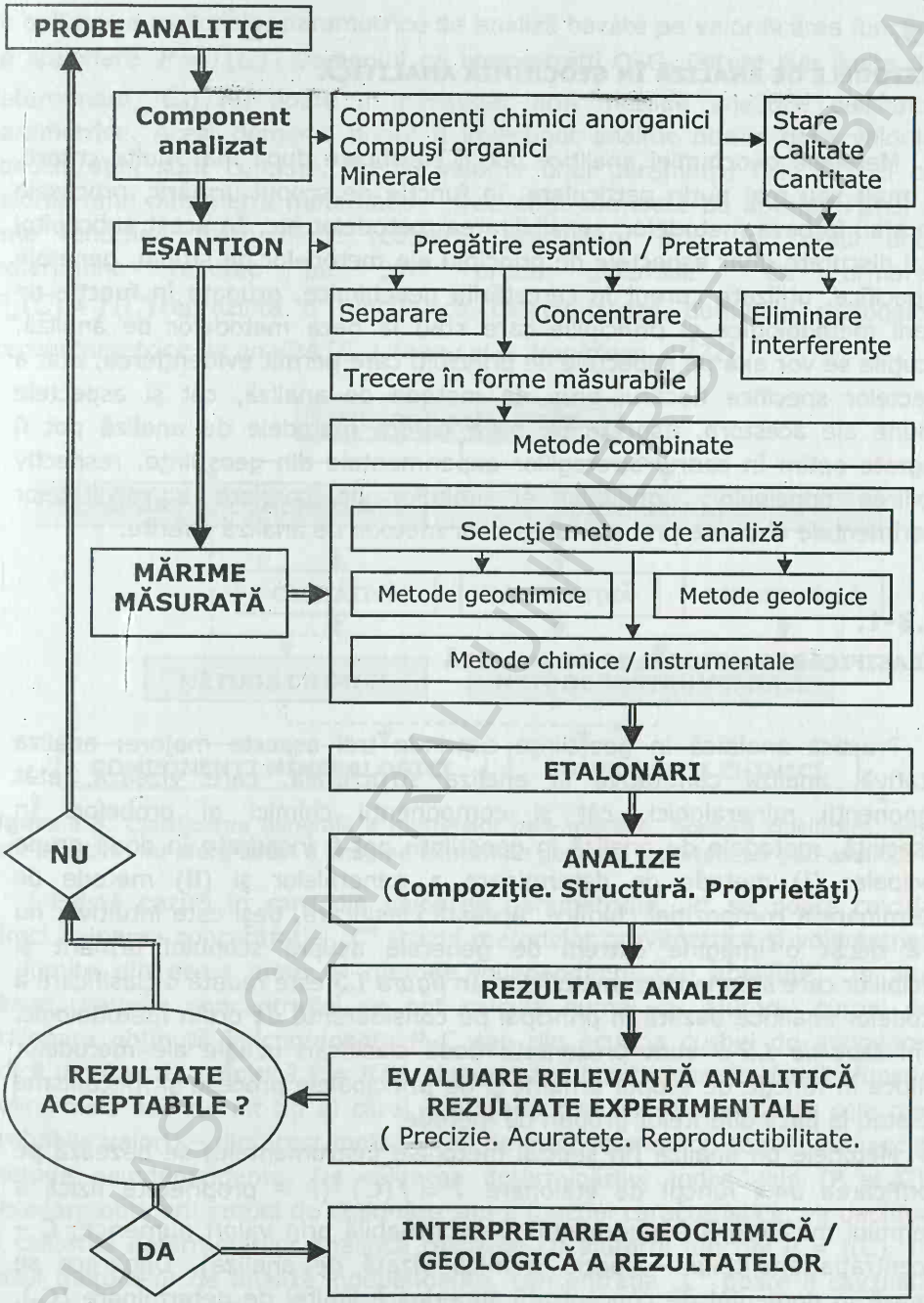


Figura I.2. Schemă generală a unei strategii experimentale care include toate etapele unei analize complete [adaptare după *L. Roman et al., 1998*].

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.3.
METODELE DE ANALIZĂ ÎN GEOCHIMIA ANALITICĂ

Metodele geochimiei analitice pot fi clasificate după mai multe criterii, mai mult sau mai puţin particulare, în funcţie de scopul urmărit, procesele care stau la baza metodelor, sensibilitatea metodelor etc. În acest subcapitol vor fi discutate doar aspectele de principiu ale metodelor de studiu, generale şi specifice, utilizate curent în cercetările geochimice, grupate în funcţie de criterii metodologice şi principiile care stau la baza metodelor de analiză. Discuţiile se vor axa pe aspectele de principiu care permit evidenţierea, atât a aspectelor specifice fiecărui grup de metode de analiză, cât şi aspectele comune ale acestora, aspecte pe baza cărora metodele de analiză pot fi integrate optim în cadrul strategiilor experimentale din geoştiinţe, respectiv stabilirea principiilor, condiţiilor şi limitelor de corelare a rezultatelor experimentale obţinute prin aplicarea unor metode de analiză diferite.

I.3-1.
CLASIFICAREA METODELOR DE ANALIZĂ

Practica analitică în geoştiinţe cuprinde trei aspecte majore: analiza calitativă, analiza cantitativă şi analiza structurală, care vizează, atât componenţii mineralogici, cât şi componenţii chimici ai probelor. În consecinţă, metodele de analiză în geoştiinţe pot fi încadrate în două grupe principale: (**i**) metode de determinare a mineralelor şi (**ii**) metode de determinare a compoziţiei chimice. Această clasificare, deşi este intuitivă, nu oferă decât o imagine extrem de generală asupra scopului urmărit şi principiilor care stau la baza metodelor. În *figura I.3* este redată o clasificare a metodelor analitice bazată în principal pe considerente de ordin metodologic, iar în *tabelele I.2-3* sunt prezentate două clasificări uzuale ale metodelor analitice în funcţie de scopul urmărit şi de principalele procese şi mecanisme care stau la baza diferitelor grupuri de metode.

Metodele de analiză (în special metodele instrumentale) se bazează pe valorificarea unei funcţii de etalonare $P = f(C)$ (P – proprietate fizică a sistemului măsurabilă experimental şi exprimabilă prin valori numerice; C – concentraţia analitului – specia chimică vizată de analiză). Deoarece se lucrează în domeniul de concentraţii superioare limitei de determinare (C_d), valorile semnalului analitic (parametrul P) diferă semnificativ statistic de media aritmetică a oscilaţiilor fondului. În *figura I.4* este prezentat domeniul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de aplicare a metodelor parametrice de analiză bazate pe valorificarea funcţiei de etalonare $P = f(C)$. Domeniul de concentraţii O–C_d (situat sub limita de determinare, C_d) nu poate fi investigat prin metode analitice obişnuite parametrice. Acest domeniu poate fi investigat analitic numai dacă valorile concentraţiei sunt corelate, nu cu valorile unui parametru fizic „P", ci cu valorile unui parametru matematic – frecvenţa cumulată de apariţie $F_m(C)$ a unui fenomen fizico-chimic (culoare, precipitare etc.) în cursul unui experiment repetat pe „m" probe „identice". Ca urmare, $F_m(C) = f(C)$ reprezintă o funcţie ce caracterizează domeniul metodelor *frecventometrice de analiză* [*C. Liteanu şi E. Hopîrtean, 1972*].

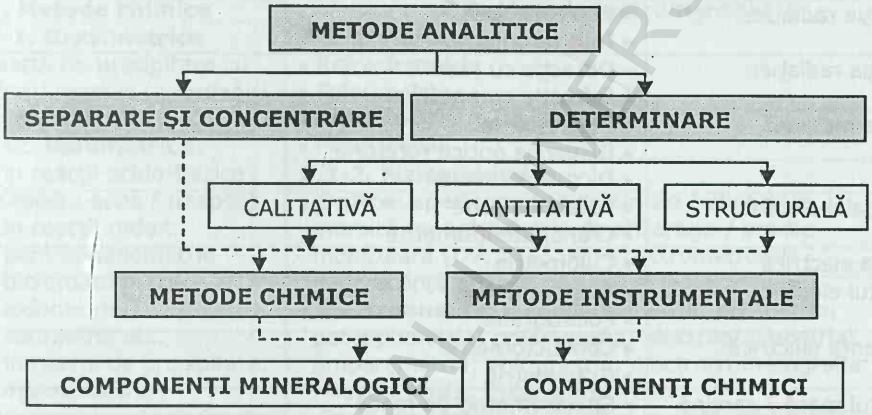


Figura I.3. Clasificarea generală a metodelor *geo-analitice*. Această clasificare, deşi este intuitivă, nu oferă decât o imagine extrem de generală a metodelor geo-analitice.

Există cazuri în care din valoarea parametrului „P" se poate calcula direct valoarea concentraţiei „C" (cazul metodelor gravimetrice şi volumetrice – numite din acest motiv şi metode independente sau absolute). În alte cazuri, valorile concentraţiei se pot calcula numai cu ajutorul curbei de etalonare obţinută în coordonate P–C sau din ecuaţia curbei de etalonare, adică din funcţia empirică P = f(C), denumită şi funcţie caracteristică (funcţie polinomială sau de alt tip ai cărei coeficienţi trebuie să reprezinte cele mai probabile valori) – din acest motiv astfel de metode analtice se mai numesc şi metode neindependente. De calitatea determinărilor individuale (P şi C), necesare obţinerii curbei de etalonare sau a funcţiei caracteristice, va depinde şi calitatea determinărilor analitice realizate cu ajutorul funcţiei P = f(C). În cazul metodelor de analiză independente, concentraţia „C" poate fi calculată după fiecare măsurătoare a parametrului „P" (masa – în cazul metodelor gravimetrice şi volumul de soluţie titrată – în cazul metodelor titrimetrice sau volumetrice) [*C. Liteanu şi E. Hopîrtean, 1972*].

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.2. Principalele procese fizice şi chimice care stau la baza metodelor instrumentale de analiză.

Proprietate caracteristică	Metode instrumentale
Emisia de radiaţii	• Spectroscopie de emisie (raze X, UV, VIS, electronică, Auger) • Spectrometrie de fluorescenţă, fosforescenţă şi luminiscenţă (raze X, UV, VIS)
Absorbţia de radiaţii	• Spectrofotometrie şi fotometrie (raze X, UV, VIS, IR) • Spectroscopie fotoacustică, • Spectroscopie de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) • Spectrometrie de rezonanţă electronică de spin (RES)
Difuzia radiaţiei	• Turbidimetrie • Nefelometrie • Spectroscopie Raman
Refracţia radiaţiei	• Refractometrie • Interferometrie
Difracţia radiaţiei	• Difracţie cu raze X • Difracţie cu neutroni
Rotaţia radiaţiei	• Polarimetrie • Dispersia optică rotatorie • Dicroism circular
Potenţialul electric	• Potenţiometrie • Cronopotenţiometrie
Sarcina electrică	• Culometrie
Curentul electric	• Amperometrie • Polarografie
Rezistenţa electrică	• Conductometrie
Masa	• Gravimetrie
Raportul masă / sarcină	• Spectrometrie de masă
Viteza de reacţie	• Metode cinetice
Caracteristicile termice	• Termogravimetria. Analiza termică diferenţială • Titrarea termometrică • Calorimetrie diferenţială • Metode termoconductometrice
Radioactivitatea	• Activare cu neutoni • Diluţie izotopică

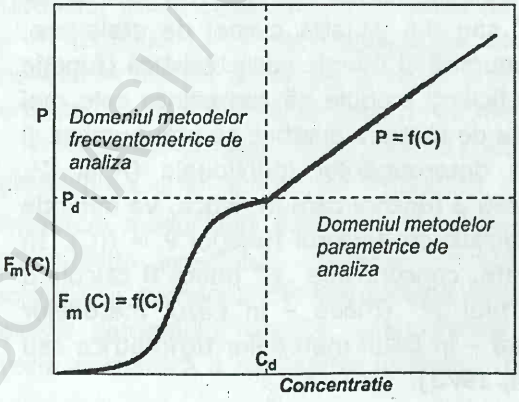


Figura I.4. Domeniile de concentraţie ale metodelor parametrice şi frecventometrice de analiză [*C. Liteanu şi E. Hopîrtean, 1972*].

BCU IASI / CENTRUL DE CONSERVARE

Tabelul I.3. Clasificarea generală a metodelor analitice în funcţie de scopul urmărit şi principalele procese şi mecanisme care stau la baza lor.

A. METODE DE SEPARARE ŞI CONCENTRARE

Procese mecanice	Procese fizice	Procese chimice
• Cernere • Filtrare; ultrafiltrare • Centrifugare • Sedimentare • Dializă • Cromatografie de excludere	• Cromatografie: solid-gaz; solid-lichid; lichid-lichid; lichid-gaz etc. • Extracţie lichid-lichid • Electroforeză • Sublimare • Cristalizare fracţionată • Topire zonală • Separare magnetică	• Precipitare selectivă • Solubilizare selectivă • Electrogravimetrie • Schimb ionic • Mascare

B. METODE DE DETERMINARE

B.1. Metode chimice	B.2. Metode instrumentale
B.1-1. Gravimetrice • Reacţii de precipitare cu diferiţi reactivi (anorganici / organici)	**B.2-1. Fizice** • Refractometria • Polarimetria • Nefelometria (turbidimetria) • Microscopie
B.1-2. Volumetrice: • prin reacţii acido-bazice (în mediu apos / neapos); • prin reacţii redox: - permanganometrie - bicromatometrie - iodometrie - cerimetrie etc. • prin reacţii de precipitare: - argentometrie • prin reacţii cu formare de combinaţii complexe: - complexonometrie; - complexometrie cu liganzi anorganici • prin reacţii cu formare de compuşi nedisociaţi: - mercurimetrie etc.	**B.2-2. Fizico-chimice** • **Optice**: spectrometria de emisie / absorbţie atomică; spectrometria de absorbţie / emisie moleculară (UV; VIS; IR); spectrometria de fluorescenţă etc. • **Electroanalitice**: conductometria; pH-metria; potenţiometria; polarografia; electrogravimetria; amperometria; voltametria; electrocromatografia (electroforeza, izotacoforeza) etc. • **Cromatografice**: pe hârtie; în strat subţire (TCL; HPTL); pe coloană (LP; HPLC), gazcromatografie etc. • **Magnetice**: spectrometria de rezonanţă magnetică nucleară (RMN); spectrometria de rezonanţă electronică de spin (RES) etc. • **Fragmentometrice**: spectrometria de masă. • **Difractometrice**: difractometria cu raze X, cu neutroni rapizi, electroni etc. • **Termice**: termogravimetria (TG); termogravimetria derivată (TGD); analiza termică diferenţială (ATD). • **Radiometrice**: diluţie izotopică; activare cu neutroni. • **Metode cuplate**: cromatografia de gaz-spectrometria de masă (GC-MS) / spectrometrie în UV-VIS etc.; extracţie-spectrometrie în UV-VIS etc.
B.1-3. Gaz-volumetrice	

După *C. Luca et al.* (1983), metodele cantitative de analiză (chimice şi instrumentale) se împart de regulă în trei grupe mari:

(i) Metode directe de analiză (metode independente de analiză; uneori numite şi metode absolute de analiză) – în această grupă sunt incluse toate metodele bazate pe funcţii analitice simple, bine cunoscute şi în a căror

expresie matematică sunt cuprinşi parametri chimici sau specifici uşor de măsurat (exemple: în gravimetrie se măsoară masa unui precipitat; în titrimetrie se măsoară volumul unei soluţii titrante; în gaz-volumetrie se măsoară volumul unui gaz etc.).

(**ii**) Metode comparative de analiză (metode bazate pe curbe de calibrare sau etalonare) – în acest grup intră: (**a**) metodele de analiză bazate pe funcţii analitice virtual cunoscute sau aproximate prin funcţii polinomiale sau prin relaţii emiprice; (**b**) metode de analiză bazate pe funcţii analitice a căror expresie matematică nu este simplă şi care cuprinde parametri chimici sau specifici, ale căror valori depind mult de condiţiile experimentale de lucru (pH, forţa ionică a soluţiilor, temperatură, presiunea etc.).

(**iii**) Metode indirecte de analiză – în această categorie intră toate metodele de analiză (directe sau comparative) prin care se estimează cantitatea unei anumite specii chimice (analitul) prin intermediul altei specii chimice, care nu este prezentă în proba de analizat, ci se adaugă ca reactiv specific şi selectiv pentru analit şi pentru care există procede de determinare mai convenabile.

Procedeele analitice au la bază, fie metode stoichiometrice, fie metode nestoichiometrice [*tabelul I.4*]. În general, metodele chimice de analiză cantitativă în soluţii (metodele gravimetrice, volumetrice şi câteva metode de separare) sunt metode stoichiometrice, în timp ce majoritatea metodelor instrumentale sunt nestoichiometrice [*D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989*].

În cazul procedeelor analitice stoichiometrice, analitul (componentul care trebuie determinat) reacţionează cu o altă substanţă (reactivul) după o ecuaţie de reacţie stoichiometrică bine definită şi riguros cunoscută:

$$A + R \rightarrow P_1 + P_2 \qquad \text{(I.1)}$$

în care: A – analitul; R – reactivul; P_1 şi P_2 – produşii de reacţie.

Măsurând cantitatea unuia dintre produşii de reacţie rezultaţi sau cantitatea de reactiv utilizată, se poate calcula (pe baza legilor stoichiometriei) cantitatea de analit [*D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989*].

În cazul metodelor nestoichiometrice nu se pot scrise reacţii exacte, bine definite prin ecuaţii stoichiometrice. În cele mai multe cazuri, aceste metode se bazează pe măsurarea unor proprietăţi fizice care variază proporţional cu concentraţia analitului. Deoarece multe dintre aceste proprietăţi sunt uşor măsurabile experimental, de cele mai multe ori cu precizie ridicată, este necesară numai etalonarea procedeului. În mod empiric, etalonarea defineşte relaţia dintre concentraţia analitului şi mărimea proprietăţii fizice măsurată în anumite condiţii experimentale. În cazul metodelor nestoichiometrice, pe lângă etalonare se impune şi asigurarea reproductibilităţii [*C. Luca et al., 1983; D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989*].

Tabelul I.4. Metodele analitice stoichiometrice şi nestoichiometrice [adaptare după *D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989*].

Metode	Specificaţii	S	N
I. METODE GRAVIMETRICE (izolarea unui precipitat care poate fi cântărit)			
I.1. Agenţi de precipitare anorganici	-	+	
I.2. Agenţi de precipitare organici	-	+	
I.3. Electrodepunere	-	+	
II. METODE TITRIMETRICE (reacţia analitului cu soluţii standard de reactiv)			
II.1. Titrări acido-bazice	-	+	
II.2. Titrări prin reacţii de precipitare	-	+	
II.3. Titrări complexonometrice	-	+	
II.4. Titrări redox	-	+	
III. METODE DE ANALIZĂ A GAZELOR			
III.1. Volumetrice	Măsurarea volumului unui gaz	+	
III.2. Manometrice	Măsurarea presiunii unui gaz	+	
IV. METODE OPTICE			
IV.1. Absorbţia de energie	Atentuarea radiaţiei de către probă		
IV.1-1. Colorimetrie	-		+
IV.1-2. Spectrofotometrie în ultraviolet	-		+
IV.1-3. Spectrofotometrie în infraroşu	-		+
IV.1-4. Măsurarea reflectanţei	Măsurarea reflectanţei luminii reflectată de probă		+
IV.2. Emisia de energie	Aducerea probei în stare excitată* şi măsurarea radiaţiei emise la dezexcitare		
IV.2-1. Emisia în arc electric	Excitare în arc electric (sau scânteie electrică)		+
IV.2-2. Flamfotometria	Excitare în flacără		+
IV.2-3. Fluorescenţă	Excitare cu fotoni şi observarea fotonilor emişi		+
IV.2-4. Fosforescenţă	Excitare cu fotoni şi observarea emisiei întârziate de fotoni		+
IV.2-5. Chemiluminiscenţă	Observarea fotonilor eliberaţi printr-o reacţie chimică		+
V. METODE DE REZONANŢĂ (Interacţiunea undelor radio cu nucleele atomice într-un câmp magnetic puternic)			+
VI. METODE TERMICE (Modificarea unei proprietăţi în funcţie de temperatură)			+
VII. METODE ELECTROANALITICE			
VI.1. Potenţiometrie	Măsurarea potenţialului unei celule electrochimice		+
VI.2. Conductivitate	Măsurarea rezistenţei electrice a unei soluţii		+
VI.3. Coulombmetria	Măsurarea cantităţii de electricitate necesară pentru a provoca o reacţie pe baze cantitative	+	
VI.4. Polarografia	Caracteristicile de intensitate-potenţial ale unei soluţii conţinând ioni care pot fi oxidaţi sau reduşi		+

VIII. ALTE METODE			
VIII.1. Fluorescenţă de raze X	Excitarea probei cu raze X şi observarea radiaţiilor X emise de probă		+
VIII.2. Spectrometria de masă	Măsurarea numărului de ioni cu mase diferite rezultaţi prin fragmentarea moleculelor din probă		+
VIII.3. Refractometria	Măsurarea indicelui de refracţie a probei		+
VIII.4. Polarimetria	Măsurarea rotaţiei luminii la trecerea printr-o soluţie		+
VIII.5. Dispersia optică rotativă	Măsurarea rotaţiei luminii printr-o probă ca funcţie de lungimea de undă		+
VIII.6. Fotometria prin dispersia luminii	Măsurarea cantităţii de lumină dispersată printr-o suspensie		+
VIII.7. Analiza prin activare (radioactive)	Formarea de materiale radioactive artificiale; numărarea particulelor		+

S – metode stoichimiometrice. N – metode nestoichiometrice. *Excitare termică, cu radiaţii electromagnetice etc.

O caracteristică importantă a metodelor de analiză este cantitatea relativă a componenţilor din probă. În *figura I.5* este prezentată clasificarea relativă a metodelor analitice (scara metodelor analitice) în funcţie de volumul de soluţie, respectiv cantitatea de probă solidă luată în lucru şi clasificarea relativă a componenţilor unei probe. În *tabelul I.5* este prezentată clasificarea metodelor de analiză în funcţie de cantitatea de analit detectabilă.

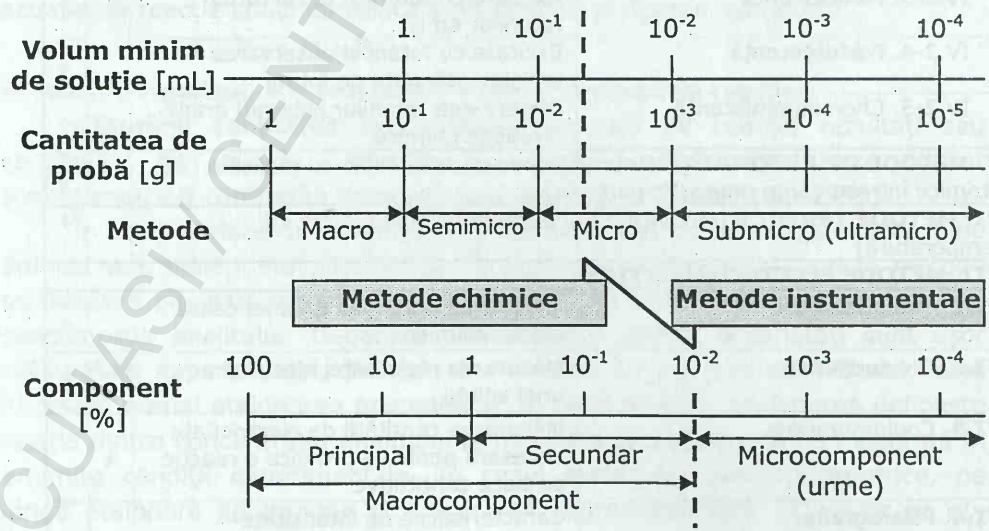


Figura I.5. Cantitatea relativă a unui component într-o probă şi scara metodelor analitice [adaptare după *L. Kékedy, 1982*].

RCUAIS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.5. Clasificarea metodelor de analiză în funcţie de cantitatea de analit detectabilă [*L. Roman et al., 1998*].

P	S-domeniul de masă al eşantionului Q-domeniul de masă absolut	C - proporţia			P
+2	Grame [g]	Eşantion macroscopic			+2
+1					+1
0	Decigrame [dg]		Compus principal		0
-1	Centigrame [cg]	Semimicro			-1
-2	Miligrame [mg]	Microscopic	Compus secundar		-2
-3	Micrograme [μg]	Submicroscopic			-3
-4		Ultramicroscopic	Urme		-4
-5					-5
-6	Nanograme [ng]			ppm	-6
-7					-7
-8					-8
-9	Picograme [pg]			ppb	-9
-10			Microurme		-10
-11					-11
-12	Femtograme [fg]			ppt	-12
-13			Nanourme		-13
-13					-13
-14					-14
-15	Attograme [ag]			ppq	-15
-16			Picourme		-16
-17					-17
-18					-18

P – reprezintă exponentului lui 10^P al unităţii de măsură.

În geochimie, cantitatea relativă a unui component într-o probă nu constituie totdeauna un indiciu pentru importanţa acelui component. Geochimia modernă a evidenţiat importanţa deosebită a diferiţilor componenţi aflaţi în cantităţi foarte mici (ppm – părţi per milion sau ppb – părţi per bilion). Pentru determinarea macrocomponenţilor se pot utiliza cu rezultate sigure metodele chimice. În cazul microcomponenţilor, determinările analitice impun aplicarea unor metode capabile să furnizeze rezultate precise la analiza unor probe cu un număr mare de componenţi şi extrem de complexe. În aceste cazuri metodele instrumentale pot furniza rezultatele cele mai bune.

În funcţie de scopul lor practic, oarecum independent de principiile pe care se bazează, în practica din industrie metodele de analiză sunt clasificate astfel [*A.M. Dâmov, 1952; A. Demetrescu et al., 1966*]: (**i**) metode de marcare – caracterizate printr-un grad mare de precizie, se utilizează la stabilirea compoziţiei chimice a diferitelor materiale utilizate ca materii prime sau a produselor acestora; precizia ridicată a metodelor de marcare se asigură prin efectuarea unor operaţii suplimentare, care măresc însă durata analizei; (**ii**) metode rapide – sunt aplicate pentru controlul curent al mersului proceselor tehnologice, pe faze principale de lucru; acestea au o precizie mai

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mică decât metodele de marcare, dar suficientă pentru a se asigura calitatea cerută, evitarea rebuturilor şi utilizarea cât mai economică a materiilor prime; (**iii**) metode de control – se aplică atunci când este necesară verificarea unor rezultate obţinute cu ajutorul metodelor de marcare; acestea sunt în fapt metode de marcare cu o precizie mărită, datorită precauţiilor de execuţie şi a unor operaţii suplimentare care au rolul de a elimina erorile accidentale şi sistematice; (**iv**) metode de arbitraj – se aplică în cazul contestaţiilor sau litigiilor asupra calităţii unor materii prime, a produselor derivate sau finite. De obicei, aceste metode sunt standardizate sau sunt alese de părţile în litigiu; analizele de arbitraj se execută în laboratoare diferite sau de alt analist cu calificare superioară; metodele de arbitraj se execută pe o probă medie pe care s-a executat analiza contestată sau se recoltează o nouă probă medie din materialul în cauză.

I.3-2. METODELE CHIMICE DE ANALIZĂ

Metodele chimice (includ gravimetria, volumetria prin diverse tipuri de reacţii, analiza de gaze sau gaz-volumetria etc. – v. *tabelele I.3-4* şi *figura I.5*) se bazează pe măsurarea directă a masei sau volumului şi presupun efectuarea unor operaţii relativ simple utilizând sticlăria obişnuită de laborator, aparate şi dispozitive relativ simple. Sunt relativ independente şi nu necesită o etalonare, deoarece raportul „proprietate" / „masă (volum)" este precis cunoscut. Din acest punct de vedere metodele chimice se mai numesc şi metode absolute. Principalele avantaje şi dezavantaje ale metodelor chimice şi instrumentale de analiză sunt prezentate sintetic în *tabelul I.6*.

Fără excepţie, metodele chimice de analiză sunt metode stoichiometrice. Aceasta înseamnă că analitul (componentul vizat de analiză) reacţionează cu un anumit reactiv după o ecuaţie de reacţie stoichiometrică bine definită şi riguros cunoscută [*reacţia I.1*]. Măsurând experimental, fie cantitatea de reactiv utilizată, fie cantitatea unuia dintre produşii de reacţie, pe baza legilor stoichiometriei se calculează cantitatea de analit.

Pentru o reacţie analitică:

$$aA + bB \rightarrow \text{Produşi} \qquad (I.2)$$

(în care: a, b – coeficienţi stoichiometrici; A – analit; B – reactiv) nu este neapărat necesar să se cunoască produşii de reacţie, atât timp cât raportul (coeficientul de reacţie) „a/b" rămâne fix. O reacţie care se desfăşoară cu un coeficient de reacţie fix şi reproductibil, dar cu formare de compuşi micşti sau nestoichiometrici, nu este recomandată pentru scopuri analitice. Unele reacţii

empirice de acest tip sunt utilizate în analiza cantitativă, însă numai printr-un control riguros al condiţiilor experimentale [*C. Luca et al., 1983; D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989*].

Pentru a putea fi utilizată în analiza chimică, o reacţie (ss. reacţie analitică) trebuie să îndeplinească următoarele condiţii [*D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989; G.D. Christian, 1994*]:

- să fie stoichiometrică – pentru a exista o bază de calcul la determinarea cantităţilor de substanţe analizate;
- să fie totală (ireversibilă) sau să poată deveni totală în anumite condiţii de pH, temperatură, solvenţi etc. – în general, aceasta înseamnă că reacţia trebuie să fie completă în proporţie de minim 99,90 %;
- să existe o metodă convenabilă pentru a urmări dezvoltarea reacţiei sau de a preciza momentul în care reacţia este completă (exemplu: utilizarea indicatorilor în cazul metodelor volumetrice);
- să fie rapidă sau să se poată mări viteza de reacţie cu ajutorul catalizatorilor sau temperaturii;
- modificările provocate de reacţie să fie uşor de perceput, adică să fie evidente şi pe cât posibil specifice;
- să fie sensibilă, respectiv să permită identificarea unor cantităţi cât mai mici de substanţă;
- să fie cât mai specifică, adică să permită decelarea unui singur component sau a unui grup cât mai restrâns de componenţi din probă.

I.3-3. Metodele Instrumentale de Analiză

Metodele instrumentale se bazează pe măsurarea unor proprietăţi sau mărimi fizice corelate (direct sau indirect) cu compoziţia sau structura chimică şi presupun utilizarea unor echipamente complexe, bazate pe principii optice, electronice sau termice. Raportul „proprietate" / „masă (volum)" se determină cu ajutorul unor aparate de măsură care necesită o etalonare prealabilă. Etalonarea metodelor instrumentale se realizează cu ajutorul unor etaloane care trebuie să conţină substanţa analizată în concentraţie cunoscută (concentraţia etaloanelor se determină exclusiv prin metode chimice independente). Spre deosebire de metodele chimice, cele instrumentale au caracter relativ.

Cea mai mare parte a metodelor instrumentale sunt metode nestoichiometrice – nu se pot scrise reacţii exacte, bine definite prin ecuaţii stoichiometrice. În cele mai multe cazuri, metodele instrumentale se bazează

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARY LIBRARY

pe măsurarea unor proprietăţi fizice care variază proporţional cu concentraţia analitului [*C. Luca et al., 1983; D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989*].

Metodele instrumentale au o viteză mare de execuţie şi posibilităţi de înregistrare automată, astfel încât ele pot fi aplicate la controlul analitic continuu şi automat al unor sisteme analitice variabile. Deseori, pentru aplicarea metodelor instrumentale nu este necesară o prelucrare chimică a materialului supus analizei, însă este indispensabilă realizarea în prealabil a unor seturi de etaloane sintetice, cu conţinuturi exact cunoscute ale elementelor de determinat, pentru comparaţie (cazul analizelor radiometrice spectrochimice, röntgenografice etc.). Pentru metodele instrumentale, etalonarea are o importanţă deosebită, deoarece precizia determinărilor depinde de precizia şi acurateţea cu care se realizează etalonarea, iar aceasta depinde la rândul ei de precizia cu care se realizează determinarea substanţelor din etaloane prin metode chimice.

Tabelul I.6. Avantajele şi dezavantajele metodelor analitice [adaptare după *D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989*]

Metode	Avantaje	Dezavantaje
Chimice	• procedee simple şi precise • echipament simplu şi ieftin • cele mai multe au la bază măsurători „absolute"	• flexibilitate mică • timp de analiză mare • precizia scade cu creşterea cantităţii de substanţă • specificitatea este uneori foarte mică
Instrumentale	• determinări rapide • sensibilitate ridicată • rezultate sigure • pot fi utilizate la analiza unor cantităţi mici de probă şi la investigarea unor procese complexe	• necesită o etalonare prealabilă şi continuă a aparaturii • sensibilitatea şi precizia depind de aparatura sau metoda utilizată la etalonare • costul iniţial şi de întreţinere al aparaturii este mare • posibilităţi de lucru într-un interval limitat de concentraţii

În macroanalize [*figura I.5*; *tabelul I.5*], metodele instrumentale au o precizie mai mică decît metodele chimice, însă în microanalize [*figura I.5*; *tabelul I.5*] metodele instrumentale sunt de neînlocuit. Pe de altă parte, metodele instrumentale sunt mai exacte, mai sensibile şi mai selective decât metodele chimice şi au aplicaţii mai largi, atât la determinarea compoziţiei chimice, cât şi la determinarea structurii substanţelor sau la studiul mecanismelor de reacţie.

În prezent, deşi tendinţele studiilor în domeniul geochimiei analitice sunt orientate în direcţia perfecţionării aparaturii, tehnicilor şi metodelor de investigaţie, nu trebuie să se tragă concluzia că metodele instrumentale le-au înlocuit total pe cele chimice. În practica analitică, indiferent de domeniu,

metodele chimice constituie părţi integrante ale metodelor instrumentale de analiză. Astfel, în orice tip de analiză sunt incluse etape ca prelevarea probelor, solubilizarea, ajustarea pH-lui, operaţii de diluare sau concentrare, precipitare, complexare, eliminarea impurităţilor, interferenţelor sau a speciilor chimice jenante etc.

I.3-4. METODELE DE SEPARARE ŞI CONCENTRARE

O analiză cantitativă se bazează pe măsurarea unei proprietăţi corelată, direct sau indirect, cu cantitatea de component (analit) dintr-o probă supusă analizei. În condiţii ideale, nici un alt component al probei, în afara componentului urmărit, nu ar trebui să contribuie la măsurătoarea efectivă. În practică acest lucru este mai rar întâlnit. Din acest motiv, realizarea unei analize cantitative presupune parcurgerea unui algoritm ce implică o succesiune de etape cu caracter mai mult sau mai puţin general.

Procesul de măsurare a unei proprietăţi fizico-chimice, corespunzătoare probei de analizat, decurge după o serie de transformări şi prelucrări ale probei luate în lucru. Acest ansamblu de procese, desemnat uneori prin termenul de *sampling*, are rolul de a aduce proba de analizat într-o formă compatibilă cu procesul de măsură aplicat ulterior.

Datorită complexităţii chimico-structurale, analiza probelor geologice nu se poate realiza totdeauna prin determinarea directă a componenţilor în condiţii de coprezenţă. Aceasta deoarece, pe de o parte, nu există reactivi analitici a căror selectivitate să nu fie influenţată de interferenţe (cazul frecvent al metodelor chimice) şi, pe de altă parte, nici un aparat analitic, oricât de performant ar fi, nu poate da un semnal analitic neperturbat de componenţii coprezenţi în proba supusă analizei. În cazul probelor cu o complexitate mai redusă se pot face determinări în coprezenţă dacă preliminar componenţii interferenţi sunt transformaţi în forme inactive (în raport cu metoda de determinare a analitului) cu ajutorul agenţilor selectivi de mascare. Însă acest procedeu nu este totdeauna suficient pentru eliminarea interferenţelor.

În unele cazuri etapa de separare nu este necesară sau chiar este contraindicată (exemplu: cazul analizelor de speciaţie). De asemenea, separarea nu constituie totdeauna o etapă distinctă a metodologiei de lucru. Există metode de analiză în care separarea analitului se realizează simultan cu determinarea acestuia (exemplu: o parte dintre metodele cromatografice, analiza prin electroforeză etc.).

BOOKS FREE UNIVERSITY LIBRARY

În general, metodele uzuale de analiză nu conduc la o estimare corectă a componenţilor, fără să fie precedate de o separare şi / sau concentrare. Cu cât proba supusă analizei este mai complexă, cu atât analiza este mai dificilă şi abordarea practică a acesteia impune o izolare prealabilă a componenţilor pe fracţiuni urmată de determinarea componenţilor prin metode adecvate.

Introducerea etapei de separare şi / sau concentrare în strategia experimentală de analiză a probelor geologice este condiţionată de natura probei studiate, obiectivele urmărite prin analiză şi metodele de determinare utilizate pentru analit. Separarea (ca etapă distinctă într-un procedeu analitic) poate fi considerată şi ca un pretratament aplicat probei de analizat, motiv pentru care o serie de cercetători includ separarea în etapa de sampling a analizelor. Ideea nu este unanim agreată de cercetători.

În practica analitică din domeniul geoştiinţelor, metodele de separare au două obiective principale: (**i**) eliminarea din probe a componenţilor interferenţi - în acest caz separarea conduce la o creştere semnificativă a selectivităţii şi preciziei metodelor de analiză; (**ii**) preconcentrarea (cu sau fără eliminarea simultană a interferenţelor) analitului din proba de analizat până la valori ale conţinutului acestuia mai mari decât limita de detecţie a metodei utilizată pentru determinare.

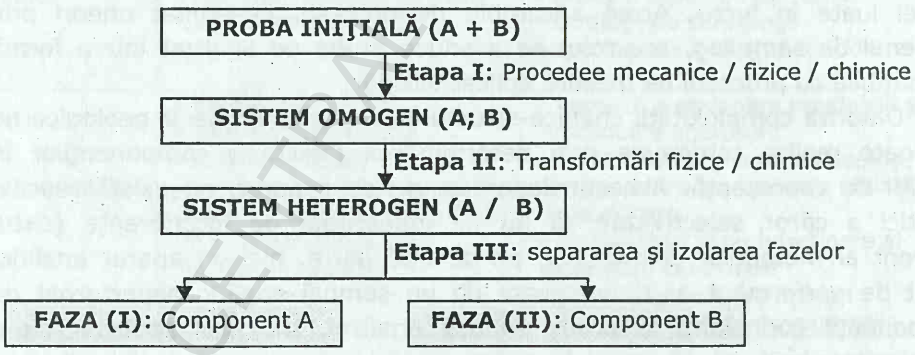


Figura I.6. Schema generală a unui proces de separare.

O separare ideală a doi componenţi „A" şi „B" coprezenţi într-o fază omogenă constă în izolarea lui „A" într-o fază care îl exclude pe „B" şi transferarea lui „B" într-o fază care îl exclude pe „A". Un proces de separare include trei etape generale [*figura I.6*]: (**i**) în prima etapă se porneşte aproape totdeauna de la un sistem omogen la care se ajunge printr-un procedeu fizic sau chimic (topire, solubilizare etc.) aplicat probei de analizat; (**ii**) în a doua etapă, prin transformări fizice sau chimice (adăugarea unui solvent nemiscibil cu apa care poate extrage un component; ridicarea temperaturii până la volatilizarea unui component; adăugarea unui agent de

precipitare etc.) se obţine un sistem heterogen în care componenţii probei de analizat se distribuie preferenţial; **(iii)** în a treia etapă se urmăreşte separarea fazelor sistemului heterogen şi izolarea lor prin procedee mecanice, fizice şi mai rar chimice [*E. Jercan, 1983*; *L. Bulgariu, 2011*].

Tabelul I.7. Clasificarea metodelor de separare după procesele care stau la baza metodei [adaptare după *C. Liteanu et al., 1981*].

A. Metode de separare bazate pe echilibrul în faze

Gaz-lichid	Gaz-solid	Lichid-Lichid	Lichid-solid
• Distilare • Cromatografie gaz-lichid • Fracţionarea spumelor	• Adsorbţia • Cromatografia gaz-solid • Sublimarea	• Extracţie • Cromatografie lichid-lichid • Excluziunea • Flotaţia ionică • Fracţionarea prin curgerea în câmp	• Cromatografie lichid-solid; prin excluziune sterică; de afinitate • Precipitarea • Topirea zonală • Cristalizarea fracţionată • Schimb ionic • Adsorbţie • Compuşi de incluziune • Extracţia capilară termică pe suport

B. Metode de separare bazate pe viteza de transport

Separare bazată pe bariere	Separarea bazată pe câmpuri	Alte metode de separare
• Filtrare prin membrane • Dializa • Electrodializa • Electroosmoza • Osmoza inversă	• Electroforeza • Ultracentrifugarea • Difuzie termică • Spectrometrie de masă	• Distilare moleculară • Degradare enzimatică* • Distilare distructivă*

C. Metode de separare bazate pe natura procesului

Mecanic	Fizic	Chimic
• Dializa • Cromatografia prin excludere sterică • Formarea compuşilor de incluziune • Filtrarea şi ultrafiltrarea • Centrifugarea • Cernere • Sedimentare	• Cromatografie solid-gaz; solid-lichid; lichid-lichid; lichid-gaz • Extracţia • Electroforeza • Extracţia capilară termică • Coprecipitarea • Distilare • Sublimare • Cristalizare	• Precipitare chimică • Solubilizare selectivă • Volatilizare selectivă • Electrodepunerea • Schimb ionic • Mascare • Cromatografie de afinitate • Degradarea enzimatică

**Aceste procese implică reacţii chimice.*

În foarte puţine cazuri se poate realiza o separare cantitativă prin trecerea unuia dintre componenţi dintr-o fază în alta într-o singură etapă. Utilizând aceeaşi operaţie de separare de mai multe ori aplicată pe fazele anterior separate, sau utilizând o succesiune bine determinată de procedee de separare, se poate obţine un grad de separare (sau concentrare) acceptabil.

După *C. Liteanu et al.* (1981), metodele de separare pot fi încadrate în trei clase [*tabelul I.7.*]: **(i)** metode de separare bazate pe echilibrul interfazic

– care valorifică diferenţa dintre proprietăţile de repartiţie a componenţilor unui amestec între două faze nemiscibile în contact; (**ii**) metode de separare bazate pe viteza de transport – care valorifică proprietăţile cinetice ale componenţilor dintr-un amestec şi includ vitezele de difuzie prin bariere (membrane), vitezele de migrare şi distribuţie în câmp electric, magnetic, termic sau gravitaţional; (**iii**) metode de separare bazate pe natura procesului.

I.4. PROCES ANALITIC DE MĂSURĂ

Procesul prin care se stabileşte compoziţia chimică, calitativă sau cantitativă, parţială sau totală, a unei probe sau a unui sistem de probe defineşte procesul analitic de măsură – *figura I.7.* Dacă alegerea procesului de măsurare este greşită, atunci: (**i**) ori semnalele analitice rezultate din experimente sunt inexistente; (**ii**) ori semnalele analitice obţinute nu pot fi interpretate în raport cu proba iniţială.

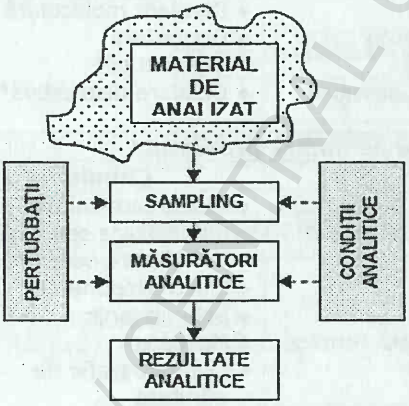


Figura I.7. Reprezentarea simplificată a unui proces analitic de măsură.

Toate metodele analitice au următoarele caracteristici generale:

- condiţiile experimentale – fixate prin totalitatea parametrilor care determină natura chimică şi fizică a sistemului analitic investigat şi a măsurătorilor ce trebuie efectuate;
- semnalul de intrare (semnalul de comandă sau de excitaţie) – reprezintă perturbarea aplicată semnalului pentru obţinerea unui semnal caracteristic măsurabil;
- răspunsul (semnalul de ieşire) – totalitatea fenomenelor care se produc în sistem sub acţiunea semnalului de intrare (inclusiv modificarea lui);

BCU "I. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

când răspunsul unui sistem nu este măsurabil, acesta se transformă într-un semnal măsurabil corespunzător cu ajutorul traductoarelor;

• caracteristicile specifice semnalului de ieşire – pentru un semnal analitic de intrare sunt generate mai multe semnale de ieşire; pentru măsurătorile cantitative se aleg acele semnale care dau informaţiile cu utilitatea cea mai mare (selectivitatea şi sensibilitatea maximă), se pot măsura rapid şi pot fi interpretate teoretic (acestea reprezintă „semnalele analitice").

Purtătorul informaţiei analitice rezultate din procesul de măsurare a unei proprietăţi fizico-chimice cu ajutorul unui instrument (aparat) analitic reprezintă „semnalul analitic". Practic, un semnal analitic este o reprezentare bidimensională a informaţiei analitice produsă de un instrument analitic prin dependenţa unei mărimi fizice măsurate (P) funcţie de un parametru fizic (λ). Valoarea semnalului P(λ) este dependentă de concentraţiile C_i (i = 1-n) ale componenţilor A_i (i = 1-n) din proba analitică. Informaţiile analitice furnizate de un aparat de măsură sunt convertite în *date analitice*, fie din domeniul semnalelor electrice, fie din domeniul semnalelor „ne-electrice" [*figura I.8*].

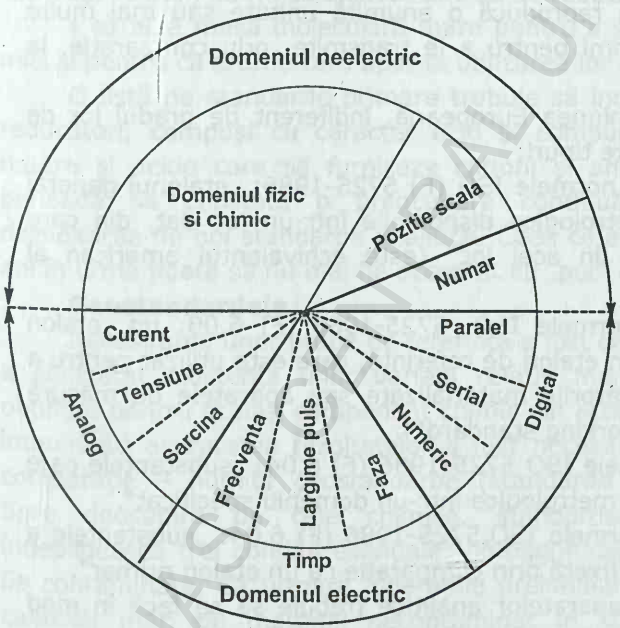


Figura I.8. Domeniile de conversie a informaţiilor analitice în date analitice.

În general, pentru alegerea judicioasă a unui instrument (aparat) analitic, în raport cu un scop analitic precizat, se au în vedere următoarele:

• raportul „semnal" / „fond" să fie optim;

• viteza de răspuns a rezultatului să fie cât mai mare;

• utilizarea unei aparaturi cât mai simple, cu sensibilitatea şi selectivitatea necesară scopului propus;

• să aibă funcţie de transfer liniară şi pantă mare.

I.5. STANDARDE CHIMICE. GEOSTANDARDE

Pentru orice tip de măsurători este foarte importantă stabilirea unor standarde sau referinţe. În cazul măsurării unor proprietăţi fizice, standardul de bază este o unitate de măsură foarte precis definită. În determinările chimice, standardul de bază poate fi o substanţă a cărei puritate a fost riguros determinată. Deoarece standardele de bază nu sunt totdeauna uşor accesibile, se recurge la comparaţii cu anumite materiale de referinţă - numite standarde secundare.

Conform normelor ISO franceze (F) 5725-1986, „etalonul" este definit ca „măsura materializată a aparatului de măsură destinat să definească, să realizeze, să conserve sau să reproducă o anumită unitate sau mai multe valori cunoscute ale unei mărimi pentru a le transmite, prin comparaţie, la alte instrumente".

Etaloanele utilizate în Uniunea Europeană, indiferent de gradul lor de recunoaştere, sunt de mai multe tipuri:

• Etalonul de referinţă - normele ISO (F) 5725-1986: „etalonul general al celei mai înalte calităţi metrologice disponibile într-un loc dat, din care derivă măsurătorile efectuate în acel loc" (este echivalentul american al „reference material").

• Etalonul de lucru - normele ISO. 5725-1986 (F) 6.09: un „etalon etalonat" prin comparaţie cu un etalon de referinţă, care este utilizat pentru a etalona sau a controla măsurătorile materializate sau aparatele de măsură (este echivalentul american „working standard").

• Etalonul primar - normele ISO 5725-1986 (F) 6.04: „substanţele care prezintă cele mai înalte calităţi metrologice într-un domeniu specificat".

• Etalonul secundar - normele ISO.5725-1986 (F) 6.04: „substanţele a căror valoare metrologică este fixată prin comparaţie cu un etalon primar".

Calibrarea metodelor şi aparatelor analitice trebuie să se facă în mod obligatoriu cu substanţe chimice de referinţă (SCR).

O serie de cercetători recomandă utilizarea în locul substanţelor chimice de referinţă (etaloane primare şi secundare) a unor cromatograme, absorbanţe specifice în UV-VIS sau a unor spectre de infraroşu de referinţă. Deşi utilizarea acestora ar putea înlătura o parte dintre condiţiile impuse

substanţelor chimice de referinţă, totuşi, atât pentru estimarea impurităţilor care pot interveni în determinările cromatografice, spectrale sau electroanalitice, cât şi pentru etalonarea aparaturi analitice, substanţele chimice de referinţă (SCR) sunt absolut necesare.

Standardele chimice

Precizia şi acurateţea metodelor analitice se bazează pe alegerea materialului de referinţă pentru etalonare. Trebuie să se aleagă un standard de bază (primar) corespunzător, însă se poate întâmpla ca singurul standard disponibil să fie unul secundar. Etaloanele primare şi secundare (substanţele chimice de referinţă) trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- să aibă o puritate cunoscută (de preferat peste 99,99 %);
- să fie accesibile şi la un preţ convenabil;
- să aibă compoziţia chimică bine cunoscută şi invariantă şi să reacţioneze cu substanţele pentru standardizarea cărora sunt utilizate după reacţii simple şi bine cunoscute;
- să fie stabile în condiţii de conservare şi în condiţii standard de lucru: să nu se deshidrateze şi să nu fie higroscopice; să nu absoarbă CO_2 sau alţi compuşi volatili; să nu se oxideze sau să se reducă; să fie stabile la lumină;
- să aibă masă moleculară mare pentru a se utiliza în cantităţi cât mai mici şi pentru ca erorile care apar la utilizarea lor să fie cât mai mici.

O listă de standarde primare trebuie să includă agenţi oxidanţi, agenţi reducători, compuşi cu caracter acid şi compuşi cu caracter bazic, săruri neutre şi acide care să furnizeze cationi şi anioni specifici etc. În ultima perioadă se constată o preocupare continuă pentru îmbunătăţirea şi dezvoltarea de noi standarde analitice. Ceea ce era considerat „pur" cu puţini ani în urmă poate să nu mai fie acceptat ca „pur" de standardele actuale.

Geostandardele

Necesitatea unor probe de referinţă a fost cerută şi în geoştiinţe, unde s-a constatat existenţa unor variaţii relativ mari între rezultatele analitice obţinute pentru acelaşi component chimic din acelaşi tip de probă. Pentru a se îmbunătăţi acurateţea rezultatelor a fost necesară adoptarea unor probe de comparaţie – numite *geostandarde* (standarde geochimice internaţionale). Spre deosebire de cele chimice, standardele geochimice trebuie să îndeplinească trei condiţii esenţiale: omogenitate, reprezentativitate şi să nu fie contaminate. Ca urmare, operaţiile preliminare care includ probarea unei cantităţi mari de material necontaminat în stare omogenă şi reducerea granulometrică a materialului prelevat sunt etape deosebit de importante în obţinerea materialelor reprezentative. Pentru un analist care face comparaţie între rezultatele analitice, ipoteza că proba ar putea fi contaminată este mai puţin importantă. Pentru un geochimist însă, care trebuie să dea o interpretare şi o semnificaţie concretă conţinuturilor „neobişnuite" în anumite

componente, ipoteza contaminării materialului este deosebit de importantă şi nu poate fi neglijată. Pentru utilizarea corectă a materialelor geochimice de referinţă, este absolut necesară descrierea detaliată a operaţiilor preliminare de pregătire ale acestora, măsurile avute în vedere pentru evitarea contaminărilor sau pentru a se estima natura şi gradul de contaminare. Numai în acest caz se poate da o semnificaţie geochimică corectă rezultatelor analitice obţinute.

În prezent, există foarte multe geostandarde pentru minerale, roci, minereuri sau materiale similare acestora. Compoziţiile chimice şi / sau mineralogice ale acestora au fost studiate cu precizie şi s-a acordat o atenţie deosebită contextului geologic din care provin acestea. *F.J. Flanagan* a întocmit o listă detaliată (de peste 100 „materiale" standard) provenite din 23 de surse din cca. 11 ţări. *Gonvidaraju* (1989) a compilat valorile de lucru şi a descris probele de lucru pentru 272 geostandarde. Compilaţia a avut în vedere geostandardele pregătite de serviciile geologice din diferite ţări şi analizate simultan în mai multe laboratoare din lume.

Termenul de „valoare de lucru" a fost adoptat pentru a se raporta valorile conţinuturilor geostandardelor ale diferitelor elemente chimice. Există însă o anumită inconsecvenţă manifestată în modul de calificare a conţinuturilor şi în simbolurile utilizate pentru geostandarde, cât şi în tendinţa ca fiecare grup de probe să fie prelevat şi preparat prin metode diferite.

Există un număr relativ mare de geostandarde pentru granit cu diferenţe de compoziţie relativ mici. Pentru rocile ultrabazice numărul geostandardelor este redus şi acestea se înscriu într-un domeniu îngust de compoziţii chimico-mineralogice.

Geostandardele sunt disponibile în cantităţi mici şi sunt foarte scumpe. Din acest motiv, în analizele curente, se recomandă prelevarea a cca 10 kg probă (rocă), pentru fiecare tip de rocă analizată, urmată de prepararea acesteia ca probă standard internă. Aceste probe vor fi apoi etalonate în comparaţie cu standardele internaţionale.

I.6.
FAZE. CONSTITUENŢI. COMPONENŢI. SPECII CHIMICE

Termenul de material se utilizează de obicei în legătură cu orice tip de substanţă, omogenă sau heterogenă: (**i**) un material omogen are proprietăţi invariante pe toată întinderea sa; (**ii**) un material heterogen constă din mai multe părţi cu proprietăţi diferite separate între ele prin zone numite interfeţe (limite de separare; graniţe) – *figura I.9*; (**iii**) „amestec" - desemnează un

material omogen care nu este substanţă pură, sau un agregat heterogen de două sau mai multe substanţe (amestecarea componentelor amestecului nu se realizează la scară atomică sau moleculară; prin metodele de separare obişnuite componentele amestecului pot fi separate).

Orice substanţă chimică: (**i**) se caracterizează prin două proprietăţi fundamentale: omogenitate şi compoziţia chimică invariantă; (**ii**) se individualizează, în raport cu alte substanţe, prin proprietăţile ei fizice şi chimice – acestea fiind şi aspectele esenţiale care pot caracteriza o substanţă ca individ chimic bine determinat. În practică, sunt utile acele proprietăţi ale substanţelor care pot fi măsurate şi exprimate prin valori numerice. În condiţii date, proprietăţile fizice ale substanţelor pure au valori constante. Ca urmare, prin determinarea constantelor fizice se poate preciza puritatea unei substanţe, sau se poate estima eficienţa unei operaţii de separare. O substanţă este considerată pură atunci când, după aplicarea succesivă a unei operaţii de separare, constantele fizice ale acesteia nu se mai modifică, sau atunci când o anumită impuritate, cunoscută sau presupusă a fi prezentă în proba de analizat, nu mai poate fi decelată prin metode analitice fine.

Un sistem fizic poate fi descris prin fazele sale constituente. O fază reprezintă o porţiune omogenă a unui sistem, separată de celelalte părţi componente prin frontiere, graniţe, limite fizice [*figura I.9*]. O fază a unui sistem va conţine toate acele părţi care au aceleaşi proprietăţi şi aceeaşi compoziţie.

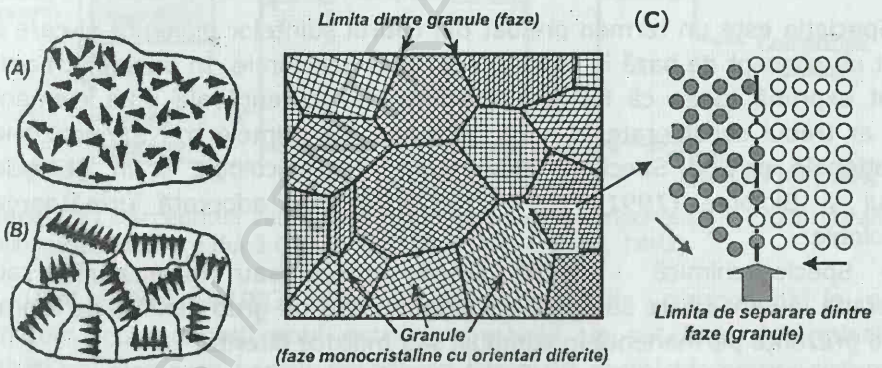


Figura I.9. (**A**) Sistem monofazic, omogen şi izotrop. (**B**) Sistem polifazic, heterogen în care fiecare fază componentă este izotropă. (**C**) În cazul solidelor policristaline, fiecare granulă componentă (monocristalină) reprezintă faze omogene anizotrope.

Constituenţii unui sistem sunt reprezentaţi de obicei de diferite faze care formează sistemul. O serie de componenţi ai unui sistem sunt reprezentaţi de substanţe (numărul minim de substanţe) din care pot fi formate fazele (constituenţii) sistemului[E.I.1].

Pentru probele geologice „calitatea" unui constituent, component sau specie se stabileşte de obicei în funcţie de: scopul studiului efectuat; tipul probei studiate; natura şi conţinutul constituenţilor, componenţilor şi speciilor în probă [*figura I.5*]; metodele de determinare utilizate şi formele sub care se determină constituenţii, componenţii şi speciile din probă; rolul atribuit în geneza şi evoluţia materialului din care provine proba analizată; importanţa (ştiinţifică sau tehnologică) atribuită acestora. O ierarhie formală a variabilelor pentru sistemele geochimice sunt prezentate sintetic în *figurile I.10-11* şi *tabelul I.8*.

E.I.1. Într-un amestec de apă şi gheaţă dintr-o incintă închisă la presiune normală, constituenţii sistemului sunt cele trei faze: gheaţa, apa şi aerul. Drept componenţi ai sistemului pot fi consideraţi apa şi aerul sau gheaţa şi aerul, deoarece „faza apă" şi „faza gheaţă" sunt formate dintr-o singură substanţă - apa (H_2O).

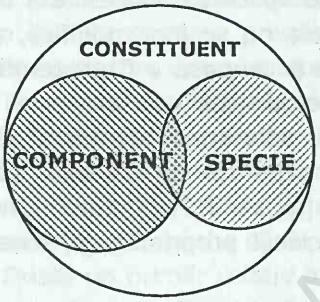


Figura I.10. Ierarhia variabilelor de compoziţie pentru sistemele geochimice [adaptare după *G.M. Anderson şi D.A. Crerrar, 1993*].

Speciaţia este un termen preluat din cadrul ştiinţelor biologice şi care a devenit un concept de bază în chimie, apoi şi în geochimie. În principiu, acest concept exprimă ideea că formele specifice de ocurenţă ale unui element chimic ar trebui considerate în mod individual. La primele trei Simpozioane Internaţionale privind Speciaţia Elementelor în Toxicologie şi în Ştiinţele Mediului şi Biologie (*1991; 1994; 1997*), a fost adoptată următoarea terminologie:

- Specie chimică - formă (monoatomică sau moleculară) sau configuraţie în care poate să apară un element sau un grup distinct de atomi având o prezenţă permanentă în compuşi sau matrice diferite.
- Speciaţie - ocurenţa unui element în forme identificabile separat (chimic, fizic sau stare morfologică).

În acelaşi context a fost recomandată utilizarea terminologiei de „specie-părinte" pentru un component invariant şi „specie analit" pentru formele care pot fi analizate (decelabile prin metodele cunoscute în prezent).

J.D. Burton (1979) şi *A.C.M. Bourg (1988)*, referindu-se la speciaţia chimică în medii apoase naturale, definesc următoarele categorii de forme sub care elementele sau compuşii chimici pot exista:

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• Specie chimică - entitatea care poate fi descrisă în funcţie de o stoichiometrie bine definită.

• Formă chimică - grup coerent chimic format din specii chimice bine definite (exemple: toţi complecşii unui element cu liganzii anorganici; toate speciile provenite de la un element într-o anumită stare de oxidare etc.) sau entităţi mai puţin definite (exemplu: coloizi; particule în suspensii etc.) – *tabelul I.8*).

• Fracţiunea chimică - grup de forme chimice pus în evidenţă printr-un anumit procedeu analitic bine definit şi operaţional (exemplu: fracţiunea dizolvată). Fracţiunile chimice nu sunt mutual exclusive, acestea specificând mai degrabă o comportare, decât să indice speciile chimice implicate. Din punct de vedere experimental, determinarea formelor şi fracţiunilor chimice este mai uşor accesibilă comparativ cu determinarea (calitativă şi cantitativă) detaliată a speciilor chimice.

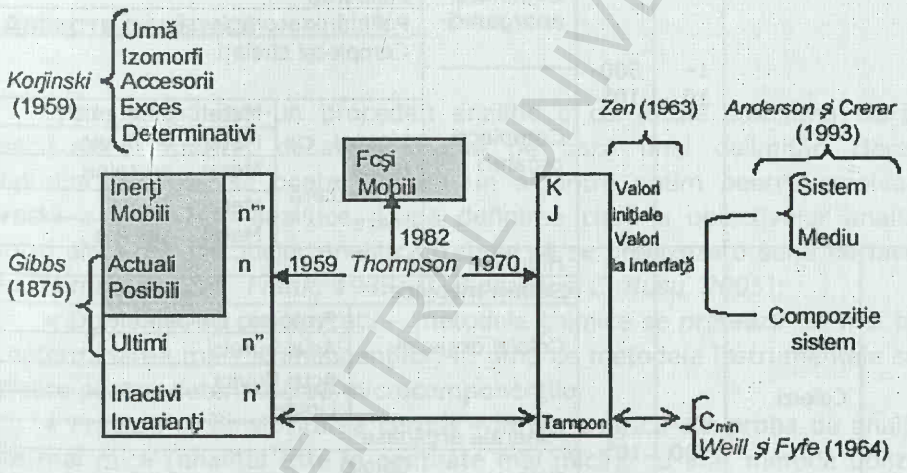


Figura I.11. Accepţiuni referitoare la noţiunea de „component" în cazul sistemelor geochimice [adaptare după *G.M. Anderson şi D.A. Crerrar, 1993*].

F.M.M. Morel (1983) reformulează noţiunea de „component" în modul următor: „componenţii unui sistem reprezintă un set bine determinat de entităţi chimice care permit descrierea completă a stoichiometriei sistemului respectiv". Din această definiţie rezultă două aspecte importante:

• ecuaţiile bilanţului de masă pentru componenţii chimici implicaţi trebuie să probeze principiul conservării masei pentru sistemul considerat;

• componenţii sistemului trebuie să furnizeze formule stoichiometrice complete şi univoce pentru fiecare specie chimică existentă în sistem.

Altfel spus, în cadrul sistemului sunt admise numai acele reacţii între componenţii care conduc la formarea unor specii chimice. În mod necesar,

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reacţiile trebuie să fie independente din punct de vedere stoichiometric. Chiar dacă reacţiile corespund unor procese chimice care se desfăşoară simultan în sistem, reacţiile care conţin aceeaşi „informaţie stoichiometrică" sunt considerate redundante din punct de vedere al conservării masei.

Tabelul I.8. Formele fizico-chimice de speciaţie ale elementelor chimice în sistemele geochimice [după *W. Stumm şi J.J. Morgan, 1981*, cu modificări].

Tipul		a_i	M	Forme fizico-chimice			
Specii în soluţii		< 1	< 500	Ioni liberi			
				Asociaţii ionice anorganice	Perechi de ioni		
					Complecşi		
					Acvocomplecşi		
					Hidroxocomplecşi		
		1-10	500-10^4	Molecule organice simple			
				Complecşi anorganici	Polisilicaţi		
					Poliboraţi		
					Polihidroxocomplecşi		
					Complecşi chelaţi		
				Complecşi organici	Liganzi cu masă moleculară mare	Metal – ac.humic	
						Metal – ac.fluvic	
						Metal – proteine	
						Metal – lipide	
						Metal – glucide	
Sisteme disperse	Coloizi	10-500	10^4-10^6	Hidroxizi metalici			
				Sulfuri metalice			
				Coloizi organici	Proteine, polipeptide		
					Acizi humici		
					Acizi fluvici		
					Lipide		
				Minerale argiloase			
				Cationi adsorbiţi pe	Coloizi		
					Precipitate		
					Minerale argiloase		
					Interfaţa mineral / soluţie		
	Particule în suspensie	> 500	> 10^6	Metale incorporate în	Complecşi organici		
					Resturi de organisme		
					Precipitate, coprecipitate		
					Celule organice		
					Detritus		
					Soluri		
				Metale adsorbite pe solide			

Notaţii: a_i – diametrul aproximativ al unităţii cinetice [nm]; M – masa moleculară relativă [u.a.m.].

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.7. SELECŢIA METODELOR ANALITICE

În cadrul strategiilor experimentale aplicate la studiul probelor geologice, metodele analitice au un rol fundamental, deoarece valoarea concluziilor şi interpretărilor formulate pe baza rezultatelor depinde în mod esenţial de „calitatea" rezultatelor analizelor efectuate. Selecţia metodei optime pentru un anumit studiu şi calibrarea acesteia reprezintă etape esenţiale într-o analiză. De performanţele metodelor analitice utilizate şi precizia cu care s-a realizat calibrarea acestora depinde în mare măsură relevanţa analitică a rezultatelor.

I.7-1. ASPECTE GENERALE

Prima etapă într-un procedeu analitic o constituie stabilirea clară a obiectivelor urmărite, deoarece numai pe baza unei delimitări clare a scopurilor propuse se poate elabora un algoritm optim pentru rezolvarea corectă a problemei analitice. După definirea clară a obiectivelor analizei, pentru alegerea metodelor analitice trebuie să se precizeze o serie de factori [*D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989; D. Bulgariu şi C. Rusu, 2005*]:

- Domeniul de concentraţii – metodele chimice se pretează cel mai bine la determinarea macrocomponenţilor, în timp ce metodele instrumentale sunt indicate pentru determinarea microcomponenţilor.
- Precizia şi sensibilitatea cerută – în general, cu cât proba de analizat este mai mică (analitul este în cantitate mai mică), cu atât metoda utilizată trebuie să fie mai sensibilă [*tabelele I.5; 9-11*; *figura I.5*]. Într-o metodă analitică, noţiunea de sensibilitate desemnează concentraţia minimă dintr-o substanţă care poate fi determinată cu o anumită siguranţă. Precizia unei determinări analitice se referă principial la corectitudinea rezultatului obţinut printr-o metodă analitică. În practică, sensibilitatea unei metode analitice se exprimă în funcţie de doi parametri: **(i)** limita de detecţie (de recunoaştere) - concentraţia maximă (sau diluţia minimă) la care un analit poate fi decelat printr-o metodă dată; **(ii)** limita de diluţie - volumul maxim de soluţie în care se poate determina cantitatea de analit corespunzătoare limitei de detecţie; după recomandările I.U.P.A.C., sensibilitatea unei metode analitice se indică printr-un singur parametru – concentraţia limită (D sau pD = - log D), precizându-se totodată şi procedeul experimental (modul de lucru).

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

• Selectivitatea – în general, cu cât proba de analizat este mai complexă, cu atât metoda analitică utilizată trebuie să fie mai selectivă. Selectivitatea desemnează, în linii generale, proprietatea unei metode de analiză de a furniza rezultate cu o precizie mai mare la determinarea unui anumit component, comparativ cu ceilalţi componenţi coprezenţi în probă. În unele lucrări de specialitate se utilizează şi termenul de specificitate, considerat, într-o anumită măsură, complementar selectivităţii. Selectivitatea indică o anumită preferinţă pentru un component din probă, iar specificitatea unei metode analitice indică un răspuns (semnal analitic) specific pentru un component al probei.

• Rapiditatea, disponibilităţile şi costul analizei – depind de dotarea laboratorului cu echipamente adecvate şi prezenţa unui personal calificat.

Pentru unul şi acelaşi analit există mai multe metode de determinare potenţial aplicabile. De multe ori, în practica analitică, una dintre problemele care trebuie rezolvate este alegerea celei mai bune metodei pentru determinarea unui anumit analit, în funcţie de anumite cerinţe şi condiţii impuse de analiză. Literatura de specialitate pune la dispoziţie o diversitate de procedee, metode şi tehnici de lucru, însă acestea nu trebuie aplicate în mod mecanic, deoarece, chiar dacă există o serie de similitudini între tipurile de probe ce trebuie analizate şi între condiţiile de lucru, acestea nu pot fi şi identice, fapt care se va reflecta inevitabil în calitatea rezultatelor obţinute.

Selecţia unei metode analitice se realizează de obicei în funcţie de:

(i) o serie de condiţii – impuse în special de obiectivele analizei şi natura probei supusă analizei;

(ii) cerinţe: analitice – exactitatea, precizia, acurateţea, sensibilitatea etc. şi economice – costul, utilitatea, potenţialele valorificări, rapiditatea etc.

Ideal ar fi ca pentru o analiză să se utilizeze metoda cu sensibilitatea, precizia şi acurateţea cele mai ridicate, cu un grad ridicat de aplicabilitate şi care să necesite echipamente ieftine, cât mai simple şi uşor de întreţinut. În practica analitică, cel puţin în domeniul geoştiinţelor, aceste cerinţe nu pot fi satisfăcute decât parţial, dat fiind multiplele probleme cu care se poate confrunta analistul:

(i) Analitul poate fi prezent în proba de analizat în concentraţii foarte mici (la limita de detecţie a metodelor uzuale), ceea ce impune:

• fie utilizarea unor metode cu sensibilitate mai ridicată,

• fie concentrarea analitului.

(ii) Matricea probei poate avea o compoziţie complexă (de multe ori puţin cunoscută), ceea ce impune:

• fie o fracţionare a probei urmată de separarea analitului (prin aplicarea unor procedee de separare şi concentrare, anterior determinărilor),

• fie aplicarea unor pretratamente pentru eliminarea interferenţelor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(**iii**) Varietatea largă a probelor ce trebuie analizate, fapt care impune utilizarea de procedee de lucru şi metode variate care:

- fie că nu sunt accesibile analistului,
- fie că acestea nu sunt bine puse la punct.

(**iv**) Imposibilitatea practică de a realiza determinarea directă a unui analit dat fiind lipsa unor metode suficient de precise pentru determinarea acestuia, fapt care impune realizarea analizei prin metode indirecte, cu manipulări suplimentare ale probei, timp de analiză şi costuri aferente mari şi rezultate, de multe ori, discutabile din punct de vedere analitic

(**v**) Număr limitat de standarde şi materiale de referinţă certificate disponibile, fapt care determină o limitare severă a posibilităţii de comparare a datelor analitice şi atribuirea unor semnificaţii certe acestora.

Din punct de vedere analitic, pentru alegerea unei metode trebuie să se precizeze condiţiile de optim în raport cu natura probei analizate a următorilor factori: acurateţea metodei; precizia metodei;sensibilitatea metodei; domeniul de lucru.

I.7-2. ACURATEŢEA ŞI PRECIZIA METODELOR ANALITICE

- Acurateţea unei metode analitice – este evaluată frecvent prin deviaţia (abaterea) valorii măsurate de la valoarea adevărată:

$$deviatia = \left|\overline{X} - A\right| \qquad \text{(I.3-a)}$$

$$deviatia = \frac{\left|\overline{X} - A\right|}{A}.100\ [\%] \qquad \text{(I.3-b)}$$

în care: $\overline{X}$ - media aritmetică a determinărilor; A – valoarea reală a mărimii determinate.

- Precizia unei metode analitice – este evaluată pe baza a cel puţin unuia dintre următorii parametri:

(**i**) deviaţia standard (v. *subcapitolul I.10*);

(**ii**) varianţa (s^2) (v. *subcapitolul I.10*);

(**iii**) deviaţia standard relativă (RSD):

$$RDS = \frac{s}{\overline{X}} \qquad \text{(I.4)}$$

(**iv**) deviaţia standard a mediei:

$$S_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad \text{(I.5)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(**v**) coeficientul de variaţie (CV):

$$CV = \frac{s}{\overline{X}} \cdot 100\,[\%] \qquad (I.6)$$

Tabelul I.9. Sensibilitatea unor metode de analiză [după *L. Roman et al., 1998*].

Metoda de analiză	Sensibilitatea
Microgravimetrică	până la 10^{-9} [g] (1 ng)
Microvolumetrică	până la $10^{-9} - 10^{-10}$ [g] (1 – 0,1 ng)
Absorbţie atomică electrotermală	până la 10^{-11} [g] (0,01 ng)
Fluorimetrie	până la $10^{-11} - 10^{-12}$ [g] (10 -1 pg)
Analize prin metode cinetice	până la 10^{-13} [g] (0,1 pg)
Cromatografie de gaze	până la 10^{-13} [g] (0,1 pg)
Activare cu neutroni	până la 10^{-14} [g] (0,01 pg)
Metode radioizotopice	până la 10^{-17} [g] (0,01 ag)

I.7-3. SENSIBILITATEA ŞI SELECTIVITATEA METODELOR ANALITICE

Sensibilitatea procesului de măsurare a unei probe analitice (S_i) caracterizează modificarea răspunsului semnalului analitic produs de către un instrument analitic faţă de variaţia concentraţiei componentului determinat din proba analitică:

$$S_i = \frac{\Delta P(\lambda)}{\Delta C_i} = \frac{d}{dC_i}[f(C_i)] \qquad (I.7)$$

în care: P – mărimea fizică măsurată; λ - parametrul fizico-chimic; concentraţiile C_i ($i = 1 \div n$) ale componenţilor A_i ($i = 1 \div n$) din proba analitică.

De aici rezultă semnificaţiile a doi parametri analitici importanţi ai procesului de măsurare (procesul generator de informaţie analitică):

(**i**) Specificitatea procesului analitic – proprietatea sa de a i se aplica relaţia (I.7) numai unui singur component „i" din proba analitică.

(**ii**) Selectivitatea procesului analitic – proprietatea sa pentru care relaţia (I.7) se poate aplica pentru toţi componenţii probei analitice, dar parametrul „λ" ia valori specifice pentru fiecare component din proba analitică. Altfel spus, selectivitatea reprezintă o proprietate a unei metode analitice de a furniza rezultate cu o precizie mai mare la determinarea unui anumit component, comparativ cu alţi componenţi coprezenţi în probă.

Sensibilitatea metodei este funcţie de panta curbei de calibrare şi precizia aparatului analitic şi nu trebuie confundată cu limita de detecţie.

Se pot defini:

- sensibilitatea calibrării:

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$S = \left[\frac{d}{dC}(Semnal)\right] xC + Semnal_{blanc} = m.C + Semnal_{blanc} \quad (I.8)$$

• sensibilitatea analitică:

$$\gamma = \frac{m}{S_s} \quad (I.9)$$

în care: C – concentraţia analitului în probă; m – panta dreptei de calibrare.

Pentru o matrice ce conţine speciile analit „A" şi „B", semnalul dat de un aparat analitic la decelarea celor doi componenţi este de forma:

$$Semnal = m_A C_A + m_B C_B + Semnal_{blanc} \quad (I.10)$$

în care: m_A şi m_B – constante; C_A şi C_B – concentraţii.

Coeficientul de selectivitate la determinarea componentului „B" în prezenţa componentului „A" se exprimă de obicei prin raportul:

$$k_{B,A} = \frac{m_A}{m_B} \quad (I.11)$$

O valoare a coeficientului $k_{B,A}$ (relaţia I.11) apropiată de zero indică faptul că metoda este neselectivă pentru acel component. Cu cât valoarea coeficientului $k_{B,A}$ (relaţia I.11) este mai mare, cu atât metoda de determinare este mai selectivă.

Tabelul I.10. Compararea metodelor de determinare în funcţie de sensibilitatea lor [*L. Roman et al., 1998*].

grame / litru	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
Gravimetrie									
Volumetrie									
Potenţiometrie									
Electrogravimetrie									
Voltametrie									
Fotometrie									
Fluorimetrie									
Spectroscopie atomică									
Cromatografie									

După *Feigl* (1949, apund *L. Kékedy, 1983*), sensibilitatea unei metode analitice se poate caracteriza prin două mărimi:

• limita de detecţie (de recunoaştere);

• limita de diluţie (volumul maxim de soluţie în care se poate determina cantitatea de analit corespunzătoare limitei de detecţie).

Aceste două mărimi definesc o concentraţie maximă (sau o diluţie minimă) la care un analit poate fi decelat printr-o metodă dată. Deoarece diluţia este frecvent definită ca volumul de soluţie ce conţine 1 g de substanţă

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dizolvată, atunci este util ca şi limita de diluţie să se exprime în raport cu 1 gram de analit:

$$V = 10^6 \cdot \frac{v}{m} \qquad (I.12)$$

în care: V – limita de diluţie (mL) raportată la 1 gram de analit sau volumul maxim de soluţie ce conţine 1 gram de analit în care acesta mai poate fi decelat; v – volumul de soluţie utilizat la efectuarea determinării; m – limita de detecţie (μg).

Reciproca limitei de diluţie reprezintă concentraţia limită (D):

$$D = \frac{1}{V} = \frac{1}{10^6} \cdot \frac{m}{v} \qquad (I.13)$$

de unde rezultă:

$$m = 10^6 . D . v = 10^6 . \frac{v}{V} \ [\mu g] \qquad (I.14)$$

Cu cât limita de detecţie este mai mică şi diluţia limită este mai mare (concentraţia limită mai mică), cu atât o metodă analitică este mai sensibilă [*figura I.12*]. În analiza cantitativă se utilizează metodele pentru care: $m \leq 50$ μg şi $V \geq 1000$ mL, adică $D \leq 10^{-3}$ mL.

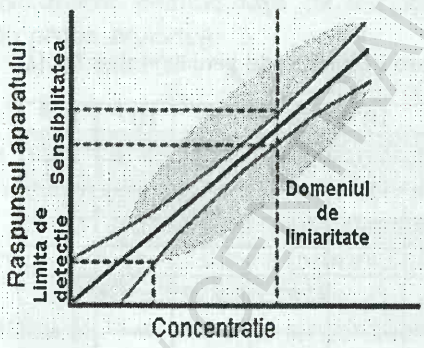


Figura I.12. Sensibilitatea, limita de detecţie şi domeniul de liniaritate a unei metode analitice.

Conform recomandărilor IUPAC, sensibilitatea unei metode analitice se indică printr-un singur parametru D sau pD = -log D (exprimate cu o zecimală), specificându-se totodată şi modul de lucru. Această notaţie indică în fond sensibilitatea absolută, în condiţiile în care determinarea analitului nu este interferată de alţi componenţi din probă.

Limita de detecţie – reprezintă conţinutul minim sigur decelabil, $C_{min.}$. Referitor la această noţiune există mai multe puncte de vedere:

(**i**) După *Kaiser* (apund *C. Liteanu şi I. Râcă, 1973; 1979*) - limita de detecţie este dată de valoarea concentraţiei în analit determinabil pentru care valoarea semnalului analitic obţinut ($Y_{min.}$) satisface relaţia:

$$Y_{min.} \geq 3 \cdot \sigma_y \qquad (I.15)$$

în care: σ_y – deviaţia standard a determinărilor efectuate pentru aceeaşi probă, într-un număr foarte mare, dar care să nu conţină analitul (deviaţia standard a zgomotului analitic).

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(ii) După *Liteanu* (citat din *C. Liteanu şi I. Râcă, 1973; 1979*) – relaţia (I.15) se rescrie sub forma:

$$Y_{min.} \geq 6 \cdot \sigma_y \qquad \text{(I.16)}$$

Aceasta deoarece, atât semnalul analitic al componentului analizat, cât şi semnalul zgomotului analitic sunt caracterizate de valori ale deviaţiei standard aproximativ egale.

(iii) Conţinutul minim (concentraţie sau cantitate) de analit decelabil la un anumit nivel de încredere (certitudine) dat. Între limita de detecţie a analitului din proba analitică ($C_{min.}$) şi limita de detecţie a aceluiaşi analit din proba iniţială, $C_{min.(probă)}$, există o deosebire semnificativă. Dacă prima mărime depinde exclusiv de performanţele instrumentelor analitice, cea de a doua mărime depinde, atât de performanţele instrumentelor analitice, cât şi de performanţele etapei de sampling a probei de analizat. Creşterea concentraţiei analitului din proba analitică peste limita de detecţie a instrumentului analitic nu poate fi realizată decât printr-o procedură bine aleasă în cadrul etapei de sampling, premergătoare determinării.

I.7-4.
DOMENIUL DE LUCRU AL METODELOR ANALITICE

Domeniul de lucru – se estimează cel mai frecvent pe baza următorilor parametri:

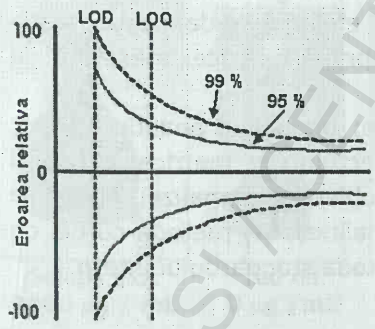


Figura I.13. Limita de cuantificare şi limitele domeniului de lucru.

- limita de cuantificare (de măsurare; LOQ; Limit of Quantitation) – cel mai mic conţinut de analit la care se poate realiza determinarea cantitativă a acestuia dintr-o probă dată;
- limitele domeniului de liniaritate (LOL; Ends at Limit of Liniarity).

Pentru metodele uzuale:

$$\frac{LOL}{LOQ} \cdot 10^2 \geq 10^6 \quad (k \geq 10) \qquad \text{(I.17)}$$

Menţionăm faptul că în literatura de specialitate există diferite alte metode de estimare a parametrilor pe baza cărora se stabilesc performanţele metodelor analitice, respectiv se stabilesc criteriile de selecţie optimă a metodelor analitice în raport cu obiectivele urmărite de o analiză şi natura probei analizate.

BU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.11. Comparaţie între diferite metode analitice [după *G.D. Christian, 1994* – cu modificări].

Metoda	DL; moli/L	P; %	S	Viteza	Cost	Principalele utilizări
Gravimetrie	10^{-1}–10^{-2}	0,1	Redusă-moderată	Lentă	m	Anorganică
Titrimetrie	10^{-1}-10^{-4}	0,1-1	Redusă-moderată	Medie	m	Anorganică Organică
Potenţiometrie	10^{-1}-10^{-6}	2	Bună	Rapidă	m	Anorganică
Electrogravimetrie Culometrie	10^{-1}-10^{-4}	0,01-2	Medie	Lent-mediu	M	Anorganică Organică
Voltametrie	10^{-3}-10^{-6}	2-5	Bună	Medie	M	Anorganică Organică
Spectrofotometrie	10^{-3}-10^{-6}	2	Bună-moderată	Rapidă-moderată	m-M	Anorganică Organică
Fluorometrie	10^{-6}-10^{-9}	2-5	Moderată	Moderată	M	Organică
Spectroscopie atomică	10^{-3}-10^{-9}	2-10	Bună	Rapidă	M-R	Anorganică Multielement
Cromatografie	10^{-3}-10^{-9}	2-5	Bună	Rapidă-moderată	M-R	Organică Multicomponent
Metode cinetice	10^{-2}-10^{-10}	2-10	Bună-moderată	Rapidă-moderată	M	Anorganică Oorganică Enzime

DL – domeniul aproximativ de lucru. P – precizia aproximativă. S - selectivitatea relativă. Cost: m – mic; M – moderat; R – ridicat.

I.8. ETALONAREA METODELOR ŞI APARATELOR ANALITICE

O etapă importantă în efectuarea determinărilor analitice o constituie etalonarea aparaturii utilizate. În mod empiric, etalonarea defineşte relaţia dintre concentraţia analitului şi mărimea proprietăţii fizice măsurată în anumite condiţii experimentale.

Metoda de etalonare se alege în funcţie de: procedeul analitic utilizat; răspunsul aparatului; interferenţele datorate efectului de matrice; numărul probelor analizate; condiţii şi cerinţe impuse de obiectivele analizei. Metodele uzuale de etalonare a metodelor şi aparatelor analitice: (**i**) metoda curbei de etalonare; (**ii**) metoda adiţiilor standard; (**iii**) metoda standardului intern.

I.8-1. METODA CURBEI DE ETALONARE

Metoda curbei de etalonare este cea mai des utilizată metodă de etalonare a metodelor şi aparatelor analitice aplicabilă în special pentru metodele de determinare din soluţii (spectrometrie de absorbţie atomică,

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

spectrometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS; metodele electroanalitice; metodele cromatografice etc.). Opţiunea pentru această metodă este determinată de simplitatea procedeului de lucru şi de faptul că cele mai multe analize se realizează în soluţii apoase.

I.8-1.1. PROCEDEUL DE LUCRU

Se prepară o serie de etaloane care conţin specia analizată într-un interval de concentraţii bine stabilit [*figura I.14*]. Probele etalon preparate trebuie să aibă compoziţia cât mai apropiată de cea a probelor de lucru în ceea ce priveşte speciile chimice coprezente (să aibă efect de matrice similar). De obicei se prepară 10 etaloane astfel încât concentraţia probei de lucru să se plaseze în zona mediană a domeniului de liniaritate a metodei (sau aparatului). Pentru prepararea etaloanelor se utilizează substanţe cu puritate corespunzătoare, iar condiţiile de lucru trebuie riguros controlate. Se prepară şi o probă de comparaţie care conţine toate componentele din proba de analizat dar în care nu se introduce analitul.

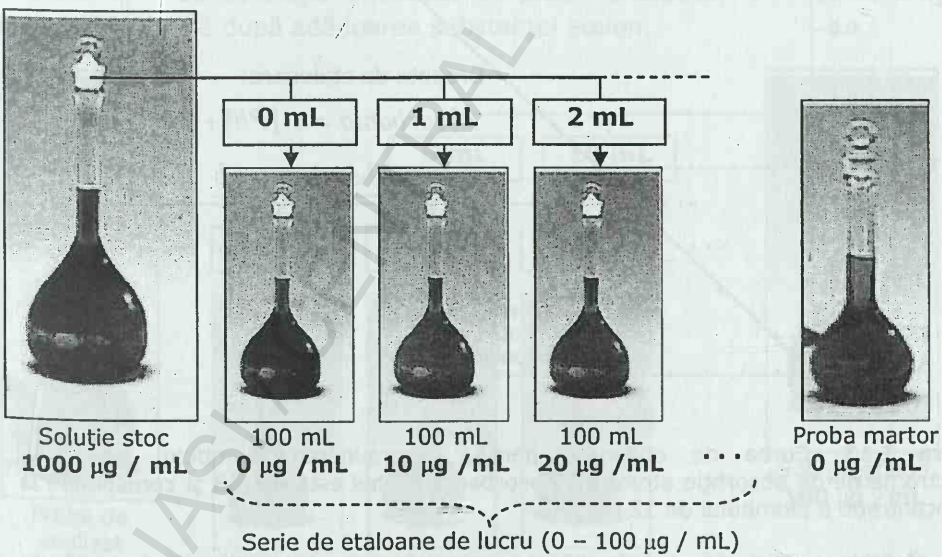


Figura I.14. Reprezentarea simplificată a procedeului de lucru aplicat la prepararea etaloanelor de lucru – metoda curbei de etalonare.

Se măsoară „răspunsul" aparatului analitic pentru fiecare etalon preparat şi pentru proba de comparaţie. Este recomandat să se efectueze mai

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

multe măsurători pentru „răspunsul" aparatului, în calcul luându-se media aritmetică a acestor valori. Se aduce analitul (printr-un procedeu convenabil) în aceeaşi formă ca şi cea din etaloanele de lucru şi se ajustează condiţiile de lucru ale probei de analizat astfel încât acestea să fie identice (sau cât mai apropiate) cu cele ale etaloanelor. Se determină „răspunsul" aparatului analitic pentru cazul probei de analizat în aceleaşi condiţii ca şi probele etalon.

I.8-1.2.
DETERMINAREA CONCENTRAŢIEI ANALITULUI

Curba de etalonare se obţine reprezentând grafic diferenţele între răspunsul aparatului obţinute pentru probele etalon şi proba de comparaţie, în funcţie de concentraţiile analitului din probele etalon [*figura I.15*]. Curbele de calibrare trebuie verificate periodic. Conţinutul analitului în proba de analizat se determină prin interpolare grafică pe curba de etalonare [*figura I.15*] sau din ecuaţia algebrică care redă curba de etalonare (procedeul este indicat în *figura I.15*).

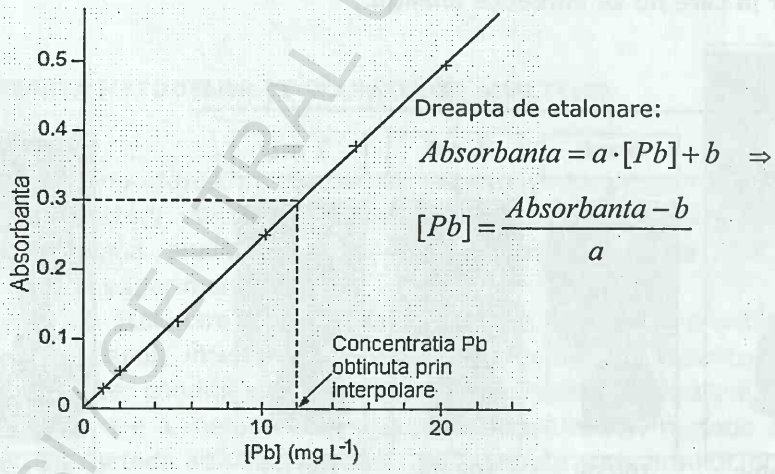


Figura I.15. Curba de etalonare pentru determinarea plumbului prin AAS (spectrometrie de absorbţie atomică). Absorbanţa probei este de 0,3 şi corespunde la o concentraţie a plumbului de 12 mg.L^{-1}.

Metoda curbei de etalonare este cea mai frecvent utilizată metodă de etalonare. Avantajele ei rezultă din faptul că este posibilă o mediere a mai multor valori obţinute pe aceeaşi probă etalon, ceea ce determină ca dreapta de etalonare să aproximeze mai bine datele analitice (precizia determinărilor va fi mai ridicată).

BCU MISTRAL CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.8-2.
METODA ADIŢIILOR STANDARD

Această metodă se utilizează în special când interferenţele datorate efectului de matrice sunt mari şi nu pot fi eliminate printr-o metodă convenabilă. Pentru aplicarea acestei metode de etalonare trebuie ca răspunsul aparatului să fie funcţie liniară de concentraţia analitului, iar în absenţa acestuia răspunsul aparatului să fie zero. În funcţie de cerinţele analizei, etalonarea prin metoda adiţiilor standard se poate aplica în două variante.

Varianta 1. La proba de analizat se adaugă o cantitate mică (bine cunoscută) dintr-o substanţă etalon [*figura I.16*] şi se fac determinările analitice. Dacă se notează răspunsul aparatului în absenţa substanţei etalon cu R_x şi răspunsul aparatului în prezenţa substanţei etalon cu R_1, atunci se poate scrie:

$$\frac{R_x}{R_1} = \frac{x}{b+x} \quad \Rightarrow \quad x = \left(\frac{R_x}{R_1 - R_x}\right) \cdot b \qquad \text{(I.18)}$$

în care: x – concentraţia analitului în proba analizată; b – concentraţia analitului în probă după adăugarea substanţei etalon.

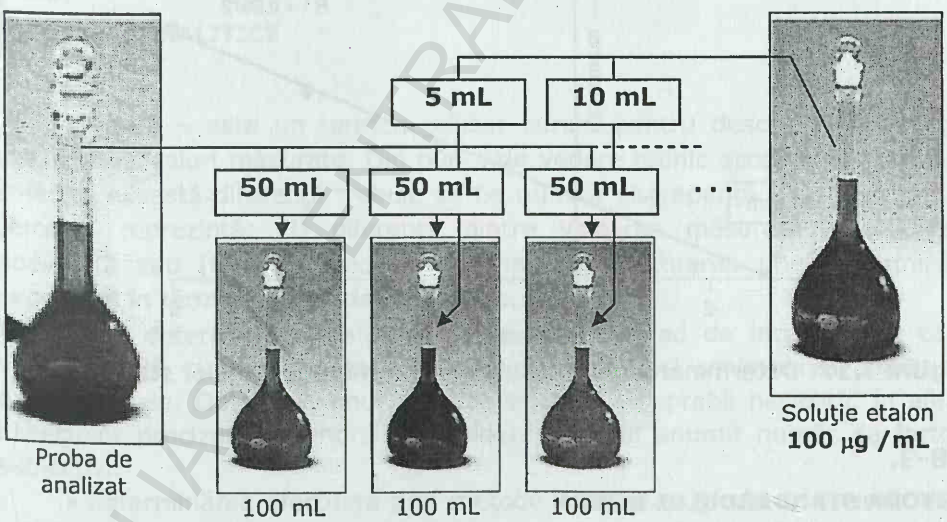


Figura I.16. Reprezentarea simplificată a procedeului de lucru aplicat la etalonarea prin metoda adiţiilor standard.

Dacă în proba de analizat s-a adăugat o cantitate de substanţă etalon mult mai mică decât cantitatea de probă analizată, atunci se poate aplica

direct relaţia (I.18). În caz contra trebuie efectuate o serie de corecţii ce ţin cont de variaţiile de masă sau volum.

Varianta 2 (grafică). Această variantă conduce la rezultate puţin mai precise decât prima variantă şi se aplică de obicei în cazul analizelor în soluţie. Procedeul de lucru: În mai multe flacoane cotate (cu volume adecvate) se introduc volume egale din proba de analizat [*figura I.16*]. Se adaugă în fiecare flacon cotat, cu excepţia primului, volume crescătoare bine cunoscute şi măsurate dintr-o soluţie etalon ce conţine analitul. Flacoanele cotate se aduc la semn cu un solvent adecvat, se omogenizează amestecurile şi se fac determinările analitice.

Reprezentând grafic răspunsul aparatului în funcţie de concentraţiile cunoscute ale analitului introdus în probe, se obţine un grafic asemănător celui din *figura I.17*. Valorile obţinute pentru concentraţia analitului vor fi mai mari în cazul unui efect de matrice pozitiv şi mai mici în cazul unui efect de matrice negativ. În ambele cazuri, prelungirea dreptelor obţinute va intersecta abscisa în acelaşi punct. Concentraţia analitului din proba analizată corespunde valorii C_x (estimată din interceptul cu abscisa; *figura I.17*), care se exprimă în aceleaşi unităţi de măsură ca şi concentraţiile C_i ($i=1\div n$) obţinute prin introducerea soluţiilor etalon.

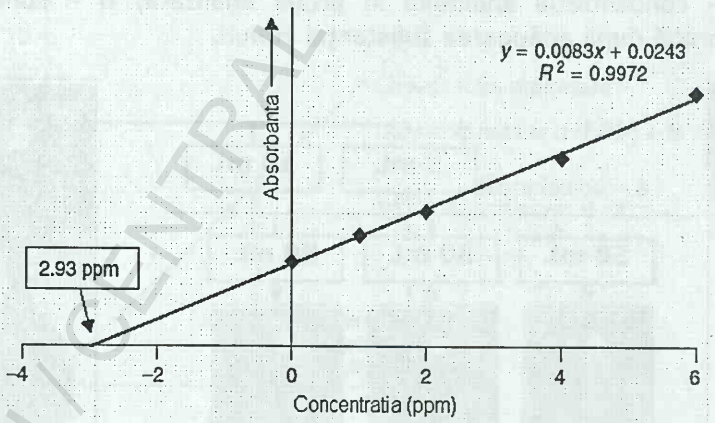


Figura I.17. Determinarea plumbului din sol – metoda adiţiilor standard.

I.8-3. METODA STANDARDULUI INTERN

Metoda standardului intern se aplică frecvent în spectrometria de emisie / absorbţie atomică, cromatografia de gaze şi de lichide etc. La aplicarea acestei metode, de obicei se procedează astfel: atât la probele de analizat, cât

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi la probele etalon se adaugă cantităţi fixe şi bine determinate dintr-o substanţă pură (standard intern). Se măsoară apoi răspunsul aparatului dat de analit şi de standardul intern. În principiu, orice influenţă se va manifesta atât asupra răspunsului dat de standardul intern, cât şi asupra răspunsului dat de analit. Raportul celor două semnale va depinde numai de concentraţia analitului. Reprezentând grafic acest raport în funcţie de concentraţiile speciilor analizate, se obţine curba de etalonare.

Standardul intern trebuie ales astfel încât să îndeplinească următoarele condiţii:

(i) să fie o substanţă asemănătoare analitului;

(ii) să dea un semnal care poate fi măsurat uşor şi care nu interferă cu răspunsul dat de analit;

(iii) răspunsul dat să nu fie influenţat de celelalte componente ale probei de analizat.

În afara metodelor de etalonare menţionate în acest paragraf, există şi altele aplicabile numai la anumite tipuri de metode sau aparate analitice. În capitolele următoare vor fi exemplificate pentru fiecare grup de metode analitice procedeele de etalonare adecvate în raport cu un anumit analit şi un anumit tip de probă de analizat.

I.9. Erorile analitice

Eroarea – este un termen utilizat curent pentru descrierea diferenţei dintre două valori măsurate. Din punct de vedere tehnic accepţiunea nu este corectă. Această diferenţă trebuie să fie numită discrepanţă. Prin definiţie, o „eroare" reprezintă: (i) diferenţa dintre valoarea măsurată şi valoarea adevărată sau (ii) incertitudinea estimată în efectuarea unei determinări exprimată în termeni de mărimi statistice.

Orice determinare analitică are un anumit grad de incertitudine care variază odată cu modificarea procedeului de lucru şi schimbarea aparaturii experimentale. Obţinerea unui rezultat sigur şi acceptabil necesită, în afara aspectelor precizate anterior, şi considerarea unui anumit număr de factori subiectivi:

- determinările efectuate prin metode diferite au grade de incertitudine diferite; la calculul valorii finale se efectuează o medie a valorilor obţinute, acordându-se o importanţă mai mare celor considerate precise;
- regulile de lucru la efectuarea determinărilor şi calculul rezultatelor sunt subiective, deoarece de bazează pe o serie de aproximaţii şi sunt influenţate, mai mult sau mai puţin, de opiniile personale;

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• la utilizarea aparatelor şi dispozitivelor de măsură, ultima cifră a măsurătorilor se estimează prin cea mai mică diviziune a aparatului;

• în mod normal, se execută un anumit număr de măsurători apoi se ia media lor; o parte dintre rezultate pot fi excluse fiind considerate nesigure.

I.9-1. SURSE DE ERORI. CLASIFICAREA ERORILOR EXPERIMENTALE

Erori sistematice (de metodă; permanente; determinate) – sunt generate de cauze permanente şi apar în cazul când toate valorile individuale au o eroare de aceeaşi mărime. Apar în toate determinările şi afectează exactitatea metodei. Pot fi prevăzute şi ca urmare pot fi diminuate şi parţial înlăturate. Principalele cauze care generează erorile sistematice [*tabelul I.12; figura I.18*]:

• imperfecţiunile aparatelor şi dispozitivelor de măsură (balanţe analitice, biurete, pipete, fotometre etc.);

• etalonarea incorectă a aparatelor şi dispozitivelor de măsură;

• citirea incorectă a indicaţiilor pe scala aparatelor de măsură;

• reacţiile secundare care interferă / jenează reacţia analitică care stă la baza metodei;

• caracterul necantitativ al operaţiilor de separare şi / sau concentrare a analitului;

• impurificarea accidentală a soluţiilor, precipitatelor, reactivilor;

• imperfecţiunile şi limitele metodelor analitice;

• manipularea greşită a aparaturii şi deficienţe în tehnica de lucru.

Tabelul I.12. Principalele surse de erori la efectuarea unei analize chimice [adaptare după *L. Roman et al., 1998*].

Sursa de erori	Tipuri de erori ce se produc
Procedeu complex	Erori sistematice
Priză eşantion	Neomogenitate; impurităţi
Conservarea	Alterarea (contaminare sau pierdere) eşantionului; impurificare
Pregătirea eşantionului	Impurificare (contaminare); pierderi
Cântărirea probei	Erori de cântărire; neomogenitate
Dizolvare	Impurificare (contaminare) prin recipienţi, atmosferă, reactivi etc. Pierderi prin adsorbţie sau evaporare
Extracţie	
Separare	
Preconcentrare (îmbogăţire)	
Măsurarea printr-o metodă analitică	Erori de măsură. Erori de calibrare

Erori întâmplătoare (aleatorii; de reproductibilitate) – sunt generate de cauze necunoscute, neprevăzute şi variabile (la determinări repetate se pot

schimba, atât ca mărime, cât şi ca semn). Afectează precizia şi fidelitatea măsurătorilor. Nu pot fi anticipate şi apar datorită condiţiilor specifice în care se realizează determinările [*tabelul I.12*]:

- variabilitatea condiţiilor de lucru (temperatură, presiune, rapoarte de amestecare, concentraţii etc.);
- imperfecţiunile senzorilor;
- impurificări accidentale;
- neatenţia în timpul lucrului etc.

În condiţii normale de lucru acest tip de erori sunt inevitabile. Spre deosebire de cele sistematice, erorile întâmplătoare pot fi tratate statistic, iar determinări repetate ale aceleiaşi mărimi permit reducerea semnificativă a acestui tip de erori.

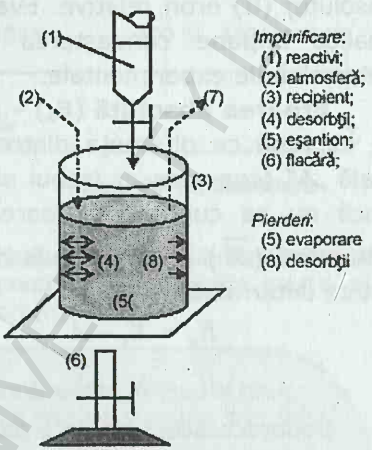


Figura I.18. Surse de erori sistematice în cazul analizei volumetrice [adaptare după *L. Roman et al., 1998*].

Erorile întâmplătoare, comparativ cu cele sistematice, sunt în general mici şi, de cele mai multe ori, rămân cuprinse într-un interval limitat. Ca urmare, pe baza unei serii de determinări repetate, se pot stabili limitele între care variază practic erorile întâmplătoare, adică se determină „domeniul de împrăştiere" a rezultatelor individuale. Cunoscând domeniul de împrăştiere a rezultatelor, se pot elimina din calcul determinările cu „valori anormale" şi se pot elimina, cel puţin parţial, cauzele care le produc.

Erori nepermise (nemotivate) – se datorează neglijenţei în pregătirea determinărilor experimentale, carenţelor în lucru cu aparatura specializată de laborator, greşelilor de calcul al datelor numerice etc.

I.9-2. Erori absolute. Erori relative

Practic, indiferent de mărimile care se măsoară, într-o analiză (chimică sau instrumentală), măsurătorile trebuie realizate cât mai exact, deoarece, oricare ar fi metoda de analiză utilizată, rezultatul final trebuie să ofere o imagine cât mai fidelă asupra valorii mărimii determinate. Fiecare metodă de analiză include un ansamblu bine determinat de operaţii (reducere granulometrică, omogenizarea şi reducerea probelor, obţinerea probelor medii, dizolvare, precipitare, filtrare, cântărire etc.) pentru efectuarea cărora se utilizează diferite materiale (ustensile şi aparate de laborator, reactivi

chimici) care pot introduce o serie de erori. În funcţie de cauzele care le generează, erorile analitice pot fi: (**i**) erori sistematice; (**ii**) erori întâmplătoare; (**iii**) erori nepermise [*v. Subcapitolul I.9-1*]. După modul de exprimare, erorile în analizele cantitative se împart în două categorii: (**i**) erori absolute; (**ii**) erori relative. Evaluarea preciziei şi siguranţei rezultatelor unor analize impune cunoaşterea naturii şi mărimii erorilor care afectează determinările experimentale.

Eroarea absolută (E_a) – se evaluează pentru fiecare rezultat în parte şi se exprimă ca diferenţa dintre rezultatul unei determinări (X_i) şi valoarea reală „A" (cea care ar trebui să se obţină dacă nu s-ar face nici o eroare). Dacă nu se cunoaşte valoarea reală „A", se poate lua în calcul media aritmetică ($\overline{X}$) a unui set de determinări, sau cel mai bun rezultat dintr-un set de determinări:

$$E_a = X_i - A \qquad \text{(I.19-a)}$$

$$E_a = X_i - \overline{X} \qquad \text{(I.19-b)}$$

Deoarece acest tip de eroare se exprimă în valoare absolută, calculele se pot realiza şi invers, făcând diferenţa dintre valoarea reală (sau media aritmetică a unui set de determinări, sau cel mai bun rezultat dintr-un set de determinări) şi rezultatul unei determinări[E.I-2].

Considerarea numai a valorilor absolute ale erorilor nu este totdeauna suficientă deoarece aceste valori nu sunt legate de valoarea absolută a mărimii determinate.

Eroarea relativă (E_r) – se calculează ca raportul procentual dintre eroarea absolută şi valoarea adevărată (A) sau media aritmetică a determinărilor ($\overline{X}$):

$$E_r = \frac{E_a}{A}.100 \ ; \ \% \qquad \text{(I.20-a)}$$

$$E_r = \frac{E_a}{\overline{X}}.100 \ ; \ \% \qquad \text{(I.20-b)}$$

De regulă, pentru aprecierea exactităţii rezultatelor nu este suficientă numai cunoaşterea erorii absolute. În cazul când eroarea absolută se raportează la o valoare mică a mediei aritmetice a determinărilor, eroarea relativă este mare şi se poate trage greşit concluzia că determinarea este exactă deşi eroarea absolută este mică[E.I-2].

Rezultatul unei determinări trebuie obţinut cu o anumită precizie (care se fixează de la începutul experimentului). Astfel, în cazul tehnicilor micro- şi submicroanalitice [determinarea componenţilor minori – *v. figura I.5*], un rezultat este satisfăcător pentru o eroare relativă de ± 20 %, când mărimea

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

intervalului de încredere este ≤ 40 % [*figura I.19*]. În cazul tehnicilor macro- şi semimicroanalitice [determinarea componenţilor majori – *v. figura I.5*], un rezultat este satisfăcător pentru o eroare relativă de ± 1 %, când mărimea intervalului de încredere este ≤ 2 % [*figura I.19*].

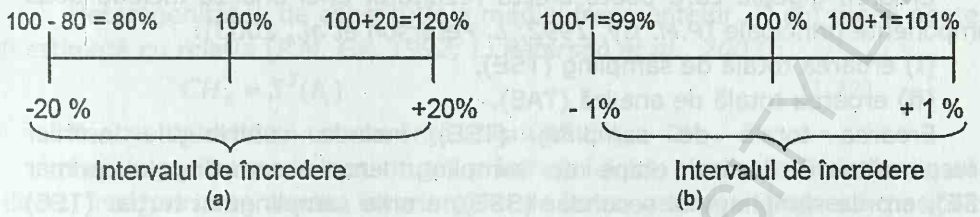


Figura I.19. Intervalul de încredere pentru cazul tehnicilor micro- şi submicroanalitice – determinarea componenţilor minori (a), respectiv pentru cazul tehnicilor macro- şi semimicroanalitice – determinarea componenţilor majori (b).

E.I-2

(i) La determinarea gravimetrică a fierului sub formă de Fe_2O_3 s-au obţinut următoarele rezultate pentru care vom calcula valorile erorilor absolute şi erorilor relative :

% Fe^{2+} (X_i)	$E_{a,i} = X_i - \overline{X}$	$E_{r,i} = (E_{a,i} / \overline{X}).100$; %
20,08	0,00	0,000
20,07	- 0,01	- 0,099
20,06	- 0,02	- 0,149
20,11	- 0,03	0,149
$\overline{X}$ =20,08		

(ii) Pentru două substanţe care conţin fier au fost efectuate analize chimice şi s-au obţinut următoarele valori medii: 20,08 % Fe şi respectiv 0,80 % Fe. Considerăm câte o valoare din fiecare analiză, de exemplu 20,06 % Fe şi 0,78 % Fe, pentru care vom calcula erorile absolute şi erorile relative:

Substanţa 1: $E_a = 20,06 - 20,08 = - 0,02$;

$$E_r = (Ea / \overline{X}).100 = (-0,02 / 20,80) \cdot 100 = - 0,099\ \%$$

Substanţa 2: $E_a = 0,78 - 0,80 = - 0,02$;

$$E_r = (Ea / \overline{X}).100 = (-0,02 / 0,80) \cdot 100 = - 2,500\ \%$$

În al doilea caz eroarea relativă este de cca. 25 de ori mai mare decât în primul caz, deşi erorile absolute sunt egale în cele două cazuri. Aceasta se datoreşte faptului că în al doilea caz eroarea absolută se raportează la o valoare mai mică a mediei aritmetice a determinărilor ($\overline{X}$).

Într-o analiză cantitativă este necesar ca rezultatul final să corespundă valorii reale a mărimii măsurate, iar pentru aceasta este necesar ca erorile de analiză să fie înlăturate. Dintre cele două grupuri de erori (sistematice şi întâmplătoare) se pot înlătura cele sistematice, deoarece acestea au cauze cunoscute sau care pot fi cunoscute. Erorile accidentale rămân însă în determinare şi determină abaterea rezultatului de la valoarea reală.

I.9-3. ERORILE GLOBALE DE ANALIZĂ

Eroarea globală care poate afecta rezultatul unei analize include două componente principale [*P.M. Gy, 1992; L. Peterson et al., 2003*]:

(**i**) eroarea totală de sampling (TSE),

(**ii**) eroarea totală de analiză (TAE).

Eroarea totală de sampling (TSE) include contribuţiile erorilor corespunzătoare fiecărei etape de sampling: erorile samplingului primar (PSE), erorile samplingului secundar (SSE), erorile samplingului terţiar (TSE) etc. [*figura I.20*]. Erorile inevitabile care acompaniază un sampling corect (CSE) nu pot fi eliminate sau minimalizate, în timp ce erorile care acompaniază un sampling incorect (ISE) pot fi eliminate printr-o dimensionare corectă a metodologiei de lucru [*P.M. Gy, 1992; L. Peterson et al., 2003*].

Erorile de sampling corect (CSE; *figura I.20*) includ:

(**i**) erorile fundamentale de sampling (FSE) – rezultă din heterogenitatea de constituţie a materialelor din care provin probele;

(**ii**) erorile de grupare şi segregare (GSE) – rezultă din heterogenitatea distribuţiei constituenţilor în masa probei (DH_L). Cuantumul acestor erori este proporţional cu trei parametri: factorul de grup (γ), factorul de segregare (ξ) şi factorul de heterogenitate constituţională (DH_L). Primii doi parametri sunt relativ uşor estimaţi din parametrii fizici ai materialului din care au fost prelevate probele, sau pe baza unor corelaţii semiempirice.

Erorile de sampling incorect (ISE – *figura I.20*) includ:

(**i**) erorile de delimitare incorectă a probei (IDE) – rezultă, de obicei, din utilizarea unor criterii inadecvate pentru stabilirea numărului de probe, mărimea şi volumul (forma) acestora; pot fi eliminate prin utilizarea unor ustensile cu desing optim;

(**ii**) erori de extracţie incorectă (IEE) – rezultă din utilizarea unor metode defectuoase de extragere a probei din material, care pot altera integritatea compoziţională şi structurală a materialului din proba prelevată;

(**ii**) erori de preparare incorectă (IPE) – includ o sumă de erori, umane sau naturale, care rezultă din: contaminarea probei (analist, ustensile); modificarea compoziţiei (chimico-mineralogice) şi / sau a structurii probei; pierderi de material (analit); neatenţia în timpul lucrului; fraude sau sabotaje.

Unitatea teoretică fundamentală este eroarea relativă – estimată conform teoriei generale a samplingului cu relaţia [*P.M. Gy, 1992*]:

$$E = \frac{a_S - a_L}{a_L} \cdot \left(\frac{M_i}{\overline{M_i}} \right) \qquad \text{(I.21)}$$

în care: M_i – masa fragmentului „i"; $\overline{M_i}$ - masa medie a fragmentelor; a_s – concentraţia analitului din proba de analizat (poate fi exprimată prin: masa de analit în probă / total masă probă sau concentraţia analitului în probă); a_L – concentraţia analitului în lot.

Heterogenitatea de constituţie a mediei fragmentelor „i" din probă poate fi estimată cu relaţia [*P.M. Gy, 1992; L. Peterson et al., 2003*]:

$$CH_S = S^2(h_i) \qquad \text{(I.22)}$$

Pentru materialele cu ocurenţă obişnuită $CH_L > DH_L$.

Heterogenitatea de constituţie a întregului lot nu poate fi determinată direct, însă prin intermediul invariantului de heterogenitate (IH_L) este posibilă estimarea acesteia, bazat pe cercetarea unei serii de probe [*P.M. Gy, 1992; L. Peterson et al., 2003*]:

$$IH_L = CH_L x \overline{M}_{(s)} \qquad \text{(I.23-a)}$$

$$IH_L = \sum_i \left(\frac{a_{s,i} - a_L}{a_L} \right)^2 \cdot \left(\frac{M_{s,i}^2}{\overline{M}} \right) \qquad \text{(I.23-b)}$$

IH_L – reprezintă heterogenitatea intrinsecă a seriei de loturi (L). Nu depinde de masa totală a lotului şi nu este influenţată de amestecarea, omogenizarea sau segregarea gravitaţională. Depinde foarte mult de variaţia dimensiunilor granulelor (d) de probă.

Eroarea fundamentală de sampling (FSE) este redată în funcţie de masa probei (M_S) şi masa totală a lotului (M_L) [*L. Peterson et al., 2003*]:

$$S^2(FSE) = \left(\frac{1}{M_L} + \frac{1}{M_S} \right) \cdot IH_L \qquad \text{(I.24)}$$

În estimările curente se admite aproximaţia:

$$\frac{1}{M_L} << \frac{1}{M_S} \qquad \text{(I.25)}$$

astfel că relaţia (I.24) devine:

$$S^2(FSE) \cong \frac{1}{M_L} \cdot IH_L \qquad \text{(I.26)}$$

Pentru materialele la care se cunoaşte indicele de heterogenitate (IH_L), eroarea fundamentală de sampling este proporţională cu masa probei. Rolul critic al granulaţiei (d) în determinarea FSE este evidenţiat prin relaţia lui Gy:

$$S^2(FSE) = C \cdot \frac{d^3}{M_s} \qquad \text{(I.27)}$$

în care: C – constantă care poate fi determinată pentru fiecare tip de material în parte.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

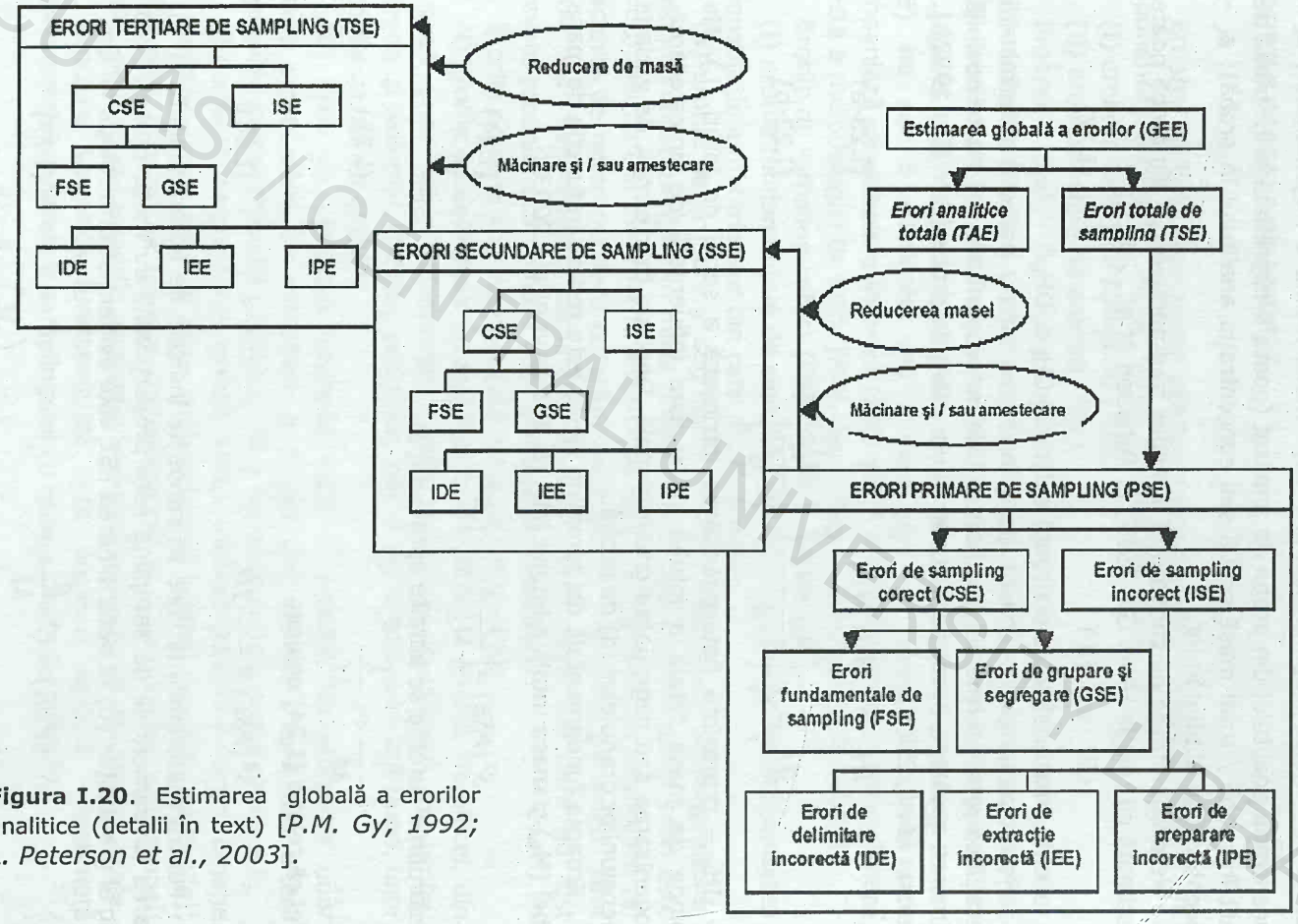


Figura I.20. Estimarea globală a erorilor analitice (detalii în text) [*P.M. Gy, 1992; L. Peterson et al., 2003*].

BCU CLUJ "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Teoria generală a samplingului a elaborat numeroase relaţii teoretice şi semiempirice între CH_L, DH_L şi IH_L, utilizate curent în practica geochimică. În particular, DH_L se exprimă sub forma [*L. Peterson et al., 2003*]:

$$DH_L = \frac{1+\gamma.\xi}{1+\gamma} \cdot CH_L \qquad \text{(I.28)}$$

în care: γ – factorul de grupare care poate corespunde granulaţiei grupului prezent în probă; gruparea fragmentelor poate naturală (clusteri, agregate, granule etc.) sau forţată (de exemplu – în volumul de probă extras din material). Relaţia (I.28) include două constante fundamentale ale teoriei samplingului, γ şi ξ, care estimează efectele grupării şi segregării constituenţilor probei [*figura I.21*].

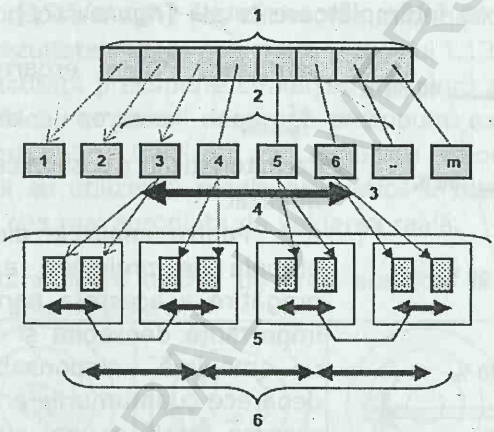


Figura I.21. Erori întâmplătoare şi erori accidentale. Notaţii: 1 - eşantion omogen; 2 - realizarea separării pe „m" eşantioane paralele; 3 - marja de eroare asupra separării S_T; 4 - Măsurători paralele pe „2n" fracţiuni alicote; 5 - marjă de eroare asupra măsurătorii S_n; 6 - eroare întâmplătoare $S_T + S_n$ [adaptare după *L. Roman et al., 1998*].

DH_L este un concept teoretic introdus de teoria samplingului care descrie heterogenitatea distribuţiei componenţilor în probă şi care nu este superpozabil cu IH_L. Dacă CH_L şi IH_L descriu heterogenitatea compoziţiei, DH_L descrie heterogenitatea distribuţiei spaţiale a fragmentelor (particulelor) sau modul de grupare a acestora în volumul ocupat de lot (probă). Acest parametru poate fi estimat prin analiza contribuţiei la heterogenitatea totală a fiecărui grup de fragmente care se distribuie într-un anumit volum de probă. Heterogenitatea fundamentală a unui grup de fragmente este definit prin relaţia [*P.M. Gy, 1992; L. Peterson et al., 2003*]:

$$h_n = \frac{a_n - a_L}{a_L} \cdot \left(\frac{M_n}{\overline{M_n}} \right) \qquad \text{(I.29)}$$

în care: M_n – masa grupului „n"; $\overline{M_n}$ - masa medie a grupului „n".

$$CH_L = \overline{CH_n} + DH_L \geq 0 \qquad (I.30)$$

în care: $\overline{CH_n}$ - heterogenitatea medie de constituţie a grupului de fragmente. Uneori IH_L este operaţionalizat prin CH_L, însă acestea nu reprezintă un analog direct al lui DH_L.

În acord cu teoria generală a samplingului [[*P.M. Gy, 1992; L. Peterson et al., 2003*], eroarea întâmplătoare totală a unei analize efectuate pe materiale geologice include contribuţia a trei termeni principali:

$$S^2_{total} = S^2_s + S^2_a + S^2_{geochim.} \qquad (I.31)$$

în care: S^2_{total} - eroarea întâmplătoare totală [*figura I.21*]; S^2_s - eroarea de sampling; S^2_a - eroarea de măsură; $S^2_{geochim}$ - eroarea determinată de caracteristicile geochimice ale materialului analizat.

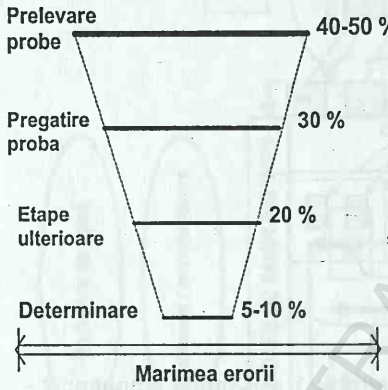


Figura I.22. Cuantumul relativ al erorilor corespunzător etapelor unei analize cantitative [adaptare după *L. Roman et al., 1998*].

Pentru analizele din orice domeniu, etapele de prelevare a probelor şi de pregătire a acestora pentru analize au o importanţă deosebită şi trebuie efectuate cu maximă responsabilitate. Aceasta deoarece cuantumurile erorilor (raportat la eroarea totală a unei analize cantitative) aferente etapelor de prelevare a probelor şi de pregătire a acestora pentru analize sunt mult mai mari comparativ cu celelalte etape ale unei analize [*figura I.22*]. Cuantumul erorilor la prelevarea probelor este de cca 40-45 %, iar la pregătirea probei pentru analiză este de cca 30 % (ceea ce înseamnă împreună cca 70 – 75 %). Pentru etapa de determinare a analitului cuantumul erorilor este de cca 5-10 %.

I.10. PRELUCRAREA ŞI INTERPRETAREA DATELOR EXPERIMENTALE

Efectuarea unei analize chimice presupune parcurgerea unor etape de lucru, care necesită realizarea unor operaţii într-o anumită succesiune. Toate aceste operaţii sunt afectate de anumite erori [*v. subcapitolele I.9-1; 2*], astfel că rezultatele experimentale obţinute nu vor reprezinta exact valoarea

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

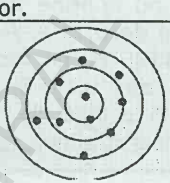
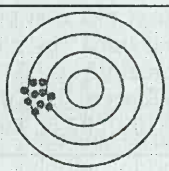
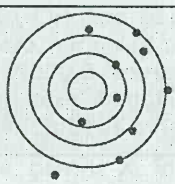
mărimii căutate, ci un grup de valori apropiate de aceasta. Ca urmare, se pune problema dacă un rezultat experimental obţinut este acceptabil şi sigur şi în ce măsură îndeplineşte aceste condiţii, respectiv care este nivelul de incertitudine sau nesiguranţă a rezultatului.

I.10-1.
NOŢIUNI ŞI CONCEPTE DE BAZĂ

Exactitatea (acurateţea) – este un criteriu de măsură a abaterii valorii măsurate de la valoarea adevărată. Exactitatea este afectată de erorile sistematice – *v. subcapitolul I.9-1* (cu cât erorile sistematice sunt mai mici, cu atât şi exactitatea rezultatelor este mai mare – tabelul I.13).

Evaluarea exactităţii presupune cunoaşterea valorii adevărate (exacte), ceea ce nu este totdeauna posibil deoarece presupune existenţa unui etalon studiat pentru comparaţie. Dacă nu se cunoaşte valoarea reală, pentru evaluarea exactităţii se utilizează media aritmetică a tuturor determinărilor, considerată ca fiind cea mai apropiată de valoarea reală.

Tabelul I.13. Legătura dintre tipurile de erori analitice, distribuţia rezultatelor, exactitatea şi precizia determinărilor.

Distribuţia rezultatelor				
Eroarea Sistematică	0	0	Mare	Mare
Eroarea întâmplătoare	0	Mare	Mică	Mare
Precizia	Optimă	Redusă	Bună	Slabă
Exactitatea	Optimă	Bună	Redusă	Slabă

Precizia (fidelitatea) – este un criteriu de măsură a reproductibilităţii măsurătorilor. Dacă diferenţa dintre măsurători repetate este mare, atunci precizia determinărilor este mică. O precizie bună nu însemnă neapărat că măsurătoarea este exactă (este posibil să se repete aceeaşi greşeală)[O.I-1]. Pentru orice determinare trebuie să se asigure o exactitate şi o precizie acceptabilă. Precizia este afectată atât de erorile întâmplătoare [*v. subcapitolul I.9-1*], cât şi de sensibilitatea metodei de determinare. Cu cât erorile întâmplătoare sunt mai mici şi numărul determinărilor este mai mare, cu atât şi precizia rezultatelor este mai ridicată [*tabelul I.13*].

O.I-1. În discuţiile obişnuite, termenii exactitate şi precizie sunt folosiţi ca sinonime. Atunci când aceşti termeni sunt aplicaţi unor date ştiinţifice este necesar să se facă distincţie între ei. Un rezultat exact este acela care concordă cu valoarea adevărată a mărimii măsurate. Precizia se referă la concordanţa între rezultatele experimentale ale unui grup de măsurători. Mărimea erorilor sistematice determină gradul exactităţii rezultatului, iar mărimea erorilor accidentale determină precizia lui. Cu cât valorile erorilor sistematice sunt mai mici, cu atât rezultatul este mai exact şi cu cât rezultatele mai multor determinări sunt mai apropiate între ele, cu atât precizia este mai mare. Evident, un grad ridicat al preciziei nu demonstrează şi exactitatea analizei. Exactitatea unui rezultat poate fi stabilită din precizie numai în absenţa erorilor sistematice. O precizie bună arată absenţa unor erori accidentale considerabile în analiză.

Incertitudinea – este o expresie a extinderii unei erori într-o determinare. Aceasta se determină statistic sau prin propagarea erorilor estimate. Din punct de vedere practic „valoarea adevărată" a unei mărimi determinată experimental nu se poate cunoaşte niciodată. De obicei, valoarea raportată este media unei serii de determinări, considerată ca „cea mai bună valoare". La raportarea acestei valori este necesar să se estimeze erorile exprimate ca incertitudine prin semnul „±" [*v. subcapitolul I.9-2*; *figura I.19*]. În acest mod sunt precizate limitele între care se află valoarea adevărată[E.I-3].

E.I-3. O soluţie 0,1106 ± 0,0007 M nu conţine mai mult de 0,1106+0,000 = 0,1113 moli HCl / litru şi nici mai puţin de 0,1106 – 0,0007 = 0,1099 moli HCl / litru. Valoarea „cea mai bună" este 0,1106 M, iar incertitudinea este ± 0,0007 M. Deoarece 0,0007 reprezintă 0,63 % din 0,1106, o exprimare echivalentă a rezultatului este următoarea: 0,1106 M ± 0,63 %. Incertitudinea absolută (sau eroarea absolută) este ±0,0007 M, iar incertitudinea relativă) este ± 0,63 %.

Media – valoarea numerică obţinută prin împărţirea sumei valorilor unei serii de măsurători ale aceleiaşi mărimi (efectuate pe aceeaşi probă), la numărul de rezultate individuale:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + ... + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n} \qquad \text{(I.32)}$$

în care: $\overline{X}$-media aritmetică a rezultatelor experimentale; X_i – valorile individuale ale măsurătorilor; n – numărul de măsurători.

Mediana – este valoarea faţă de care toate celelalte sunt distribuite în mod egal. Jumătate din valori sunt mai mari, iar cealaltă jumătate sunt mai mici decât valoarea mediană. Media şi mediana pot sau nu să aibă aceeaşi valoare.

Curba de distribuţie normală a erorilor (curba lui Gauss). Considerăm o mărime „A" pentru care presupunem că se realizează o

infinitate de determinări; astfel se va obţine o infinitate de valori „X_i". Reprezentând grafic frecvenţele (adică numărul de măsurători cuprinse în intervalul ($X_i \pm \Delta X$) în funcţie de valorile experimentale X_i se obţine curba frecvenţei [*figura I.23*]. Această curbă este reprezentarea grafică a unei funcţii matematice de forma:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} . \exp\left[-\frac{(X_i - \mu)^2}{2.\sigma^2} \right] \qquad (I.33)$$

în care: f(x) – frecvenţa relativă a unei anumite valori X_i; μ - media unei populaţii infinite care, în lipsa erorilor sistematice, se poate considera chiar valorea reală a mărimii determinate; σ – deviaţia standard (distanţa pe orizontală de la cele două puncte de inflexiune ale curbei la dreapta perpendiculară pe abscisă corespunzătoare valorii medii); valoarea deviaţiei standard caracterizează dispersia măsurătorilor şi siguranţa metodei; (X_i - μ) – gradul până la care valoarea individuală X_i deviază de la medie.

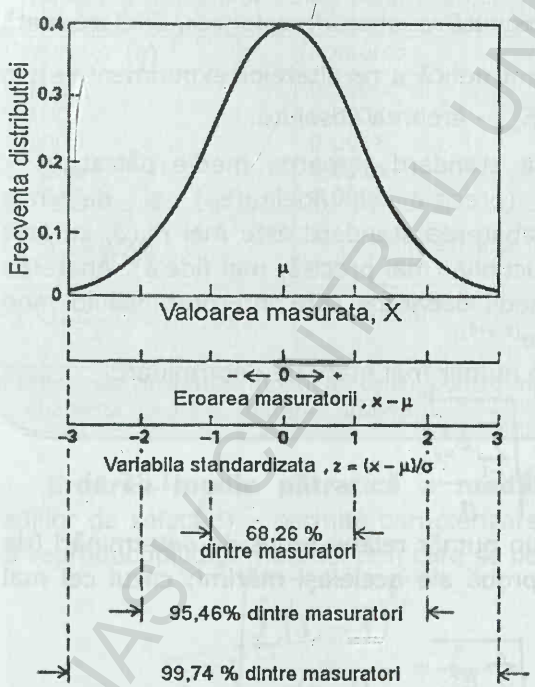


Figura I.23. Curba de distribuţie normală a lui Gauss (reprezentarea grafică a valorilor obţinute pentru X_i în funcţie de frecvenţa acestor rezultate, adică numărul de măsurători ale căror valori se încadrează în intervalul $X_i - \mu$).

Din *figura I.23* se poate observa că aproximativ 68,26 % dintre valorile unei populaţii infinite sunt cuprinse în intervalul $\mu \pm \sigma$, aproximativ 95 % din valori sunt cuprinse în intervalul $\mu \pm 2\sigma$, iar aproximativ 99,74 % din valori sunt cuprinse în intervalul $\mu \pm 3\sigma$.

BUJIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În practica analitică se lucrează cu un număr finit de date (rezultate experimentale). În cazul unei populaţii finite, dacă valorile erorilor întâmplătoare sunt mici şi independente unele de altele şi dacă valorile măsurătorilor sunt dispuse cu aceeaşi probabilitate de o parte şi de alta a valorii medii, atunci frecvenţa valorilor corespunde unei distribuţii normale, reprezentarea ei fiind tot o curbă gaussiană.

Tendinţa centrală a unui grup de rezultate – valoarea în jurul căreia tind să se strângă rezultatele individuale. Ca tendinţă centrală a unei populaţii finite se ia media aritmetică a rezultatelor individuale [*relaţia I.32*].

Abaterea medie (eroarea medie) – permite caracterizarea întregului număr de determinări. Reprezintă media abaterilor de la media aritmetică, fără a se considera semnul lor[E.I-4]:

$$\overline{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left| X_i - \overline{X} \right|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} E_{a,i}^2}{n} \qquad \text{(I.34)}$$

în care: $\left| X_i - \overline{X} \right|$ este valoarea absolută a abaterii valorii X_i (determinată experimental) de la medie (media aritmetică a rezultatelor experimentale); n – numărul de determinări (valori); $E_{a,i}$ - eroarea absolută.

Abaterea standard (deviaţia standard; eroarea medie pătratică) – caracterizează reproductibilitatea (precizia şi fidelitatea) şi dispersia (împrăştierea) rezultatelor. Cu cât abaterea standard este mai mică, cu atât metoda de analiză este mai reproductibilă (mai precisă, mai fidelă). Abaterea standard este preferată abaterii medii deoarece este interpretabilă în mod statistic. Poate fi calculată cu relaţiile[E.I-4]:

- cazul în care se realizează un număr mai mare de determinări:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} E_{a,i}^2}{n}} \qquad \text{(I.35-a)}$$

- cazul în care se efectuează un număr relativ redus de determinări (de obicei 3-5 determinări pe aceeaşi probă ale aceleiaşi mărimi; cazul cel mai frecvent în analizele cantitative):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} E_{a,i}^2}{n-1}} \qquad \text{(I.35-b)}$$

Dispersia rezultatelor (împrăştierea; dispersia de selecţie) – redă distribuţia rezultatelor de o parte şi de alta a valorii mediei aritmetice a determinărilor. Permite caracterizarea preciziei tuturor determinărilor şi a

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reproductibilităţii metodei. Din valoarea dispersiei rezultatelor se poate estima valoarea adevărată a mărimii măsurate. În funcţie de numărul de determinări efectuate se poate calcula cu relaţiile:

• cazul în care se realizează un număr mai mare de determinări:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} E_{a,i}^2}{n} \qquad \text{(I.36-a)}$$

• cazul în care se efectuează un număr relativ redus de determinări (de obicei 3-5 determinări pe aceeaşi probă ale aceleiaşi mărimi; cazul cel mai frecvent în analizele cantitative):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n} E_{a,i}^2}{n-1} \qquad \text{(I.36-b)}$$

E.I-4. Considerăm un obiect pentru care s-au efectuat 5 cântăriri la balanţa analitică şi s-au obţinut următoarele rezultate:

Greutatea (g)	Abaterea	$(X_i - \overline{X})^2$
0,1010	0,0006	$3{,}60 \cdot 10^{-7}$
0,1020	0,0004	$1{,}60 \cdot 10^{-7}$
0,1005	0,0011	$12{,}10 \cdot 10^{-7}$
0,1030	0,0014	$19{,}60 \cdot 10^{-7}$
0,1015	0,0001	$0{,}10 \cdot 10^{-7}$
$\sum_{i=1}^{5} X_i = 0{,}5080$	$\sum_{i=1}^{5} \lvert X_i - \overline{X} \rvert = 0{,}0036$	$37{,}0 \cdot 10^{-7}$
$\overline{X} = \frac{0{,}5080}{5} = 0{,}1016$	$\overline{d} = 0{,}0007$	$s = \sqrt{\frac{3{,}70 \cdot 10^{-6}}{5-1}} = 0{,}0009$

În tabel este prezentat modul de calcul pentru media aritmetică a determinărilor, abaterea medie şi abaterea standard.

Eroarea medie pătratică a mediilor (eroarea medie pătratică a mediilor de selecţie) – permite caracterizarea preciziei tuturor determinărilor şi a reproductibilităţii metodei prin care se obţin aceste determinări:

$$S_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{n(n-1)}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad \text{(I.37)}$$

Eroarea medie pătratică a mediilor permite estimarea preciziei unei metode de analiză – precizia va fi cu atât mai mare, cu cât eroarea medie pătratică a mediilor va avea o valoare mai mică (adică dacă determinările au valori foarte apropiate între ele).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Intervalul de încredere (de siguranţă; de certitudine). Prin anumite procedee se poate stabili pentru valoarea reală a mărimii măsurate (A) un interval de încredere (de siguranţă) conform relaţiei:

$$\overline{X} - \varepsilon \leq A \leq \overline{X} + \varepsilon \qquad \text{(I.38)}$$

Mărimea „ε" caracterizează precizia rezultatului analitic obţinut (în acelaşi scop se mai poate utiliza şi raportul „ε/A" – în acest caz incertitudinea are o valoare relativă). Intervalul în care se distribuie valorile mărimii determinate şi care este egal cu:

$$\varepsilon = 2.t.S_{\overline{X}} \qquad \text{(I.39)}$$

se numeşte interval de încredere (de siguranţă).

În relaţia (I.39) factorul „t" reprezintă un parametru care caracterizează limita de siguranţă. Valorile acestui parametru sunt stabilite pentru diferite grade de liberate (număr de determinări - 1) şi pentru anumite probabilităţi.

Indiferent de natura distribuţiei variabilei aleatorii „A" (sau $\overline{X}$) care se ia în considerare, 30 % dintre rezultatele măsurătorilor se caracterizează printr-o abatere ε = (X_i – A) superioară lui „σ", pentru 5 % din rezultate abaterea este superioară lui „2σ", iar pentru 0,3 % din rezultate abaterea este superioară lui „3σ". De regulă, o abatere superioară lui „2σ" este puţin probabilă.

Pentru cazul unui număr foarte mare de determinări (măsurători), s-ar putea cunoaşte şi defini în acelaşi timp intervalele de încredere pentru toate măsurătorile. Astfel, există 95 % din şanse pentru care intervalul de încredere este dat de relaţia:

$$\overline{X} - 2.\sigma < A < \overline{X} + 2.\sigma \qquad \text{(I.40)}$$

Iar pentru 99,7 % din şanse (măsurători), intervalul de încredere este:

$$\overline{X} - 3.\sigma < A < \overline{X} + 3.\sigma \qquad \text{(I.41)}$$

Cifrele semnificative – reprezintă numărul de cifre necesar pentru a exprima o măsurătoare, concordant cu precizia măsurătorii. Dacă cifrei respective i se atribuie un anumit grad de siguranţă, aceasta este o cifră semnificativă[E.I-5]. Se consideră cifre semnificative toate zecimalele sigure ale unui număr, plus una care conţine o anumită incertitudine.

Pentru prezentarea unui rezultat cu precizia indicată de aparatul cu care s-a făcut determinarea, este necesar ca la efectuarea calculelor să se ţină cont de câteva regului:

- La înmulţire şi împărţire se reţin, atât la factor, cât şi la rezultat, un număr de cifre semnificative care vor indica o incertitudine relativă care să nu fie mai mare decât cea a factorului cu cea mai mare incertitudine relativă. De notat şi faptul că se ţine cont mai degrabă de precizia datelor decât de numărul de cifre semnificative. La înmulţire şi împărţire se transmit direct în

rezultat numai incertitudinile relative şi, ca urmare, rezultatul final trebuie să fie exprimat astfel încât să aibă pe cât posibil aceeaşi incertitudine relativă.

• La adunare sau scădere se opresc un număr de zecimale egal cu numărul cel mai mic de zecimale. Rotunjirea s-ar putea realiza şi după efectuarea operaţiilor de adunare sau scădere, însă aşa s-ar efectua un calcul mai greoi, care nu este necesar. La adunare şi scădere incertitudinile absolute sunt transmise direct în rezultat.

• În expresia valorii numerice a unei cantităţi măsurate se reţine numai o cifră nesigură. Incertitudinea ultimei cifre este în general considerată ±1, dacă nu se specifică precizia incertitudinii.

• La rotunjirea numerelor, ultima cifră semnificativă este mărită cu 1 dacă cifra următoare este ≥ 5. În caz contrar nu se mai adaugă nimic la cifra semnificativă.

E.I-5. În general, la raportarea datelor experimentale ultima cifră este nesigură. Considerăm un obiect care este cântărit cu o balanţă obişnuită şi se obţine valoarea 3,45 g. Dacă reproductibilitatea balanţei este ± 0,02 g, a doua cifră după virgulă este nesigură. O încercare de determinare a unei a treia zecimale, de exemplu 3,457 g, este un lucru lipsit de sens, deoarece în acest caz se depăşeşte valoarea reproductibilităţii balanţei. Ca urmare, masa obiectului cântărit va fi în domeniul 3,43 g şi 3,47 g, iar valoarea sa va fi înregistrată sub forma 3,45 ± 0,02 g. Dacă obiectul considerat este cântărit cu o balanţă analitică, cu precizie de ± 0,0002 g, masa sa poate fi exprimată cu patru zecimale, de exemplu 3,4557 g. În acest caz cifra 7 (a patra zecimală) este nesigură, iar valoarea obţinută pentru masa obiectului cântărit va fi exprimată sub forma 3,4557 ± 0,0007 g.

Exprimarea rezultatelor finale. În cazul realizării unui număr mic de determinări experimentale (în general, n < 30), exprimarea rezultatelor finale ale analizelor se face utilizând relaţia:

$$A = \overline{X} \pm t.S_{\overline{X}} \qquad \text{(I.42)}$$

în care: A – rezultatul final; $\overline{X}$ - media aritmetică a determinărilor; $S_{\overline{X}}$ - eroarea medie pătratică a mediilor de selecţie [*relaţia I.37*]; t – criteriul Student (caracterizează limita de siguranţă a metodei de analiză).

Mărimea „t" nu poate avea orice valori, deoarece valorile lui „t" depind de numărul gradelor de libertate (k sau N)

$$k = n - 1 \qquad \text{(I.43)}$$

şi de probabilitatea aleasă (P, %) care exprimă raportul dintre numărul de determinări favorabile şi numărul total de determinări.

Valorile pentru mărimea „t" sunt tabelate pentru diferite valori ale probabilităţii şi pentru diferite grade de libertate. Pentru un număr mai mare de 20 determinări, valorile lui „t" sunt sensibil apropiate ca şi pentru un număr infinit de determinări.

I.10-2. ELIMINAREA DATELOR NESIGURE

În mod normal, se consideră că, cu cât numărul măsurătorilor efectuate pentru o probă dată este mai mare, cu atât creşte certitudinea că media valorilor obţinute corespunde mai bine rezultatului adevărat. Ca urmare, este de dorit să se efectueze un număr cât mai mare de determinări. Există însă o limitare practică, datorată fie metodei de măsurare, fie cantităţii de probă disponibilă pentru analiză. Se pune astfel problema care dintre rezultatele obţinute pot fi acceptate şi care trebuie eliminate. Alegerea acestora depinde de gradul de exactitate impus analizei respective.

Abaterea medie. După ce se calculează abaterea medie pentru o serie de determinări, rezultatele obţinute se testează astfel: dacă o determinare deviază de la valoarea medie cu mai mult de $4\bar{d}$ [*relaţia I.34*], aceasta poate fi exclusă din media aritmetică a rezultatelor. Acest test se utilizează numai dacă numărul determinărilor este mai mare de trei[E.I-6.A].

Abaterea standard. De cele mai multe ori, rezultatele obţinute pentru o serie de determinări efectuate pe aceeaşi probă se apropie de o curbă de distribuţie normală [*figura I.23*]. Conform acestei curbe de distribuţie, o determinare se înscrie în domeniul $\pm 1\sigma$ faţă de medie, cu probabilitate de 68,26 %, în domeniul $\pm 2\sigma$ cu o probabilitate de 95,46 % şi în domeniul $\pm 3\sigma$, cu o probabilitate de 99,70 %. Când se utilizează abaterea standard drept criteriu pentru eliminarea datelor nesigure, în mod normal se foloseşte 3σ. Dacă valoarea unei determinări cade în afara acestui domeniu, atunci această valoare poate fi eliminată[E.I-6.B].

Testul Q. Acest test poate fi aplicat la orice nivel de certitudine, pentru un număr de 3 până la 10 determinări. În mod obişnuit testul Q este utilizat la nivelul de certitudine de 90 %. Aceasta înseamnă că, dacă acest test indică respingerea unei determinări, aceasta poate fi eliminată cu o certitudine de 90 %. Pentru aplicarea acestui test se procedează astfel[E.I-6.B]:

- valorile măsurătorilor se ordonează crescător punând în partea de sus sau de jos a tabelului valorile cele mai divergente;
- se calculează domeniul (M_n-M_1) şi rapoartele Q (se obţin prin împărţirea valorilor vecine din domeniu, la diferenţa dintre M_n şi M_1) pentru valorile superioare şi inferioare; deoarece valorile care pot fi eliminate sunt fie M_1 fie M_n, testul Q se aplică acestor două valori:

$$Q_1 = \frac{M_2 - M_1}{M_n - M_1} \qquad \text{(I.44-a)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$Q_n = \frac{M_n - M_{n-1}}{M_n - M_1} \qquad \text{(I.44-b)}$$

• se compară valorile Q_1 şi Q_n calculate cu valorile Q tabelate; dacă Q_1 sau Q_n sunt mai mari decât valoarea lui Q dat în tabel, determinarea poate fi respinsă, cu o anumită limită de certitudine.

E.I-6.A. În tabelul de mai jos sunt prezentate rezultatele unei serii de determinări ale conţinutului de fier, executate din aceeaşi probă. Se pune problema de a evalua, în mod statistic, care dintre aceste date trebuie eliminate.

% Fe	$\lvert X_i - \overline{X}\rvert$	$\lvert X_i - \overline{X}\rvert^2$
14,28	0,30	0,0900
14,20	0,22	0,0480
13,99	0,01	0,0001
13,18	0,80	0,6400
13,92	0,06	0,0036
14,30	0,32	0,1020

$\overline{X}$ = 13,98 $\quad \overline{d}$ = 0,285 $\quad$ s = 0,4200

(a) Se calculează deviaţia medie şi deviaţia standard. Dacă nu se elimină nici unul dintre rezultate, răspunsul este:

[%, grav.] Fe = 13,98 ± o deviaţie medie de 0,2850

[%, grav.] Fe = 13,98 ± o deviaţie standard de 0,4200

(b) Se aplică deviaţia medie şi deviaţia standard. În practică nu este necesar să se aplice amândouă deoarece, dacă există un număr suficient de mare de date, ambele vor da acelaşi rezultat.

(1) Deviaţia medie. Deviaţia medie ± 0,285 a fost calculată luând în considerare toate datele. Dacă cea mai nesatisfăcătoare măsurătoare 13,18 % este exclusă, se obţin alte valori ale mediei şi deviaţiei medii:

Media = 14,14 % $\quad \overline{d} = 0{,}14_6 \quad$ 4 x $\overline{d}$ = 4 x 0,15 = 0,60

Limitele de acceptare devin: [%, grav.] Fe = 14,14 ± 0,60%

Evident, valoarea 13,18 % nu este între aceste limite şi poate fi exclusă. Procedeul este repetat pentru următoarea valoare nesatisfăcătoare 13,92 %. În acest caz se poate constata că valoarea 13,92 % se află între limitele rezultatului. Acest rezultat este reţinut.

Distribuţia t. Dacă se efectuează un număr suficient de mare de determinări ale unei mărimi, se obţine o distribuţie similară cu cea din *figura I.23*. Deoarece în majoritatea cazurilor nu este posibilă efectuarea unui număr foarte mare de determinări, rezultatul provine din media calculată, care poate fi diferită de media distribuţiei. Distribuţia „t" permite prevederea limitelor în care o medie va corespunde cu media distribuţiei. Pentru a evalua limitele de certitudine se determină deviaţia standard a măsurătorilor şi se obţine o

valoare a lui „t" tabelată pentru un număr dat de determinări, la o anumită probabilitate. Limitele pentru un anumit nivel de certitudine se calculează cu relaţia:

$$\text{media} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \qquad \text{(I.45)}$$

în care: t - se obţine din tabele; s – deviaţia standard; n – numărul de determinări efectuate pe aceeaşi probă.

E.I-6.B (continuare E.I-6.A)

(2) Deviaţia standard. Deviaţia standard ± 0,420 a fost calculată luând în considerare toate datele. Dacă cea mai nesatisfăcătoare 13,18 % este exclusă, se obţin alte valori ale mediei şi deviaţiei standard:

Media = 14,19 % $s = 0,17_3$ 3 x s = 3 x 0,17 = 0,51

Limitele de acceptare devin

[%, grav.] Fe = 14,14 ± 0,51%

Se poate observa că valoarea 13,18 % nu se află între aceste limite şi poate fi exclusă. Procedeul se repetă pentru următoarea valoare nesatisfăcătoare 13,92 %. În acest caz se constată că valoarea 13,92 % se află între limitele rezultatului şi în consecinţă acest rezultat este reţinut.

(3) Testul Q

13,18 %
13,92 %
13,99 %
14,20 %
14,28 %
14,30 % Domeniul ($M_6 - M_1$) = (14,30 – 13,18) = 1,12

Conform ecuaţiilor I.7:

$$Q_1 = \frac{M_2 - M_1}{M_6 - M_1} = \frac{13,92 - 13,18}{1,12} = 0,66; \quad Q_2 = \frac{M_6 - M_4}{M_6 - M_1} = \frac{14,30 - 14,28}{1,12} = 0,01_8$$

Pentru o limită de certitudine de 90 %, $Q_{0,90}$ = 0,56. Prima valoare nu se află în această limită (0,66 > 0,56), în consecinţă valoarea 13,18 va fi eliminată. Repetând calculul, se poate observa că toate datele rămase sunt acceptabile şi media aritmetică va fi raportată drept: [%, Fe] = 14,14 %.

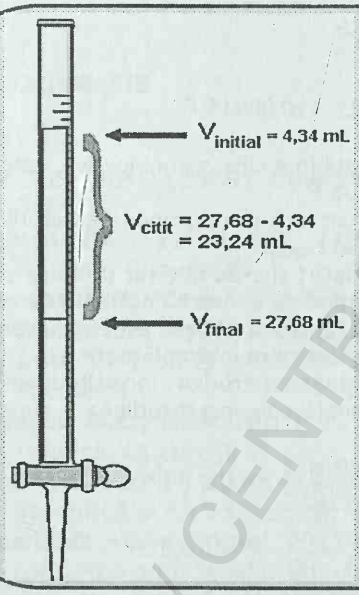
Modul în care va fi prezentat rezultatul final va depinde de procedeul de verificare statistică utilizat. Cel mai des se utilizează deviaţia medie (4.$\overline{d}$) sau deviaţia standard (3.s). În consecinţă, conţinutul de fier este prezentat drept 14,14 % Fe cu o deviaţie medie de ± 0,60 sau drept 14,14 % Fe cu o deviaţie standard de ± 0,051.

I.10-3. PROPAGAREA ERORILOR

Un analist poate fi pus în situaţia de a lua decizii cu un set mic de rezultate (frecvent 3÷4 determinări pe o singură probă). Pentru eliminarea datelor, primul pas îl constituie probabilitatea erorilor sistematice şi

nepermise. Datele ce conţin al doilea tip de erori trebuie eliminate din start. Datele rămase (≥ 3) pot fi evaluate prin teste de deviaţie medie sau standard, sau prin testul Q. Trebuie menţionat faptul că aplicarea acestor teste statistice, care sunt bazate pe un număr de date, la seturi mai mici de date (< 5), poate să inducă erori. De multe ori, cu seturi mici de date, este preferabil să se ajungă la incertitudine prin evaluarea erorilor procedeului în cadrul măsurătorilor. Această tehnică poartă numele de propagarea erorilor.

Tehnica propagării erorilor se bazează pe combinarea incertitudinilor estimate în mărimile măsurate (variabile independente) pentru a obţine incertitudinea unei mărimi calculate (variabilă dependentă). Această estimare a incertitudinii poate fi comparată cu deviaţia medie, pentru a aprecia dacă toate sursele ce contribuie în mod semnificativ la incertitudinea totală sunt acceptate sau nu.



E.I-7. La măsurarea volumului cu o biuretă, valoarea obţinută este dată de diferenţa dintre nivelul iniţial şi final al lichidului din biuretă:

$$V = V_{final} - V_{iniţial}$$

V_{final} şi $V_{iniţial}$ vor avea incertitudini de ± 0,02 mL deoarece biureta este marcată numai în diviziuni de 0,1 mL. Aceasta impune să se estimeze cel mai apropiat 0,1 mL. Deci:

$$\pm \Delta V = \pm (\Delta V_{iniţial} + \Delta V_{final})$$

$$\pm \Delta V = \pm (0,02 + 0,02) = \pm 0,04 \text{ mL}$$

Dacă se efectuează un număr mic de determinări (sau numai o singură determinare), incertitudinea estimată prin propagarea erorilor poate fi utilizată ca înlocuitor pentru deviaţia medie. În primul rând trebuie să se determine incertitudinea pentru fiecare valoare măsurată. În al doilea rând, incertitudinile sunt combinate conform următoarelor reguli:

- Dacă valorile măsurate se însumează sau se scad pentru a obţine rezultatul, incertitudinile absolute se însumează pentru a da incertitudinea absolută a acestui rezultat. Dacă valorile măsurate „x" şi „y", iar incertitudinile lor sunt ± Δx şi ± Δy, atunci[E.I-7]:

$$x + y = z \qquad \text{(I.46-a)}$$

$$x - y = z \qquad \text{(I.46-b)}$$

$$\Delta z = \pm (\Delta x + \Delta y) \qquad \text{(I.46-c)}$$

E.I-8. Pentru titrarea unei cantităţi de 10,00 ± 0,04 mL HCl 0,1018 ± 0,0002 F s-au consumat 23,02 ± 0,04 mL de NaOH. Problema: calculul formularităţii soluţiei de NaOH şi al incertitudinii sale. Toate volumele au fost măsurate cu biureta, iar incertitudinea în F_{HCl} a fost dată de analistul care a efectuat determinarea:

$$F_{NaOH} = \frac{ml_{HCl} \times F_{HCl}}{ml_{NaOH}} \quad \Rightarrow \quad F_{NaOH} = \frac{10{,}00 \times 0{,}1018}{23{,}02} = 0{,}04422 \text{ F}$$

Incertitudinea totală estimată în F_{HCl} este:

$$\pm \frac{\Delta F_{NaOH}}{F_{NaOH}} = \frac{\Delta ml_{HCl}}{ml_{HCl}} + \frac{\Delta F_{HCl}}{F_{HCl}} + \frac{\Delta ml_{NaOH}}{ml_{NaOH}}$$

$$\pm \frac{\Delta F_{NaOH}}{F_{NaOH}} = \frac{0{,}04}{10{,}00} + \frac{0{,}0002}{0{,}1018} + \frac{0{,}04}{23{,}02} = \pm 0{,}0077$$

Incertitudinea absolută în F_{NaOH} va fi:

$$\frac{\Delta F_{NaOH}}{F_{NaOH}} \times F_{NaOH} = \pm 0{,}0077 \times 0{,}04422 = \pm 0{,}00034 \text{ F}$$

Ca urmare, formularitatea soluţiei de NaOH, exprimată în 4 cifre semnificative, este:

F_{NaOH} = 0,0422 ± 0,0003 F

Trebuie menţionat faptul că incertitudinea în F_{HCl} a fost inclusă în propagarea erorilor, astfel că ± 0,0003 este incertitudinea estimată total în F_{NaOH}.

Dacă au fost titrate mai multe probe succesive de NaOH şi s-au obţinut o medie şi o deviaţie medie, această deviaţie medie este o măsură a erorii întâmplătoare a măsurătorilor. Deoarece de fiecare dată în calculul F_{NaOH} s-a utilizat aceeaşi valoare pentru F_{HCl}, incertitudinea în F_{HCl} nu va intra în această eroare întâmplătoare.

Deoarece la estimarea erorii întâmplătoare, prin propagarea erorilor, incertitudinea în F_{HCl} nu este inclusă, eroarea întâmplătoare fracţională sau incertitudinea estimată pentru F_{NaOH} este:

$$\pm \frac{\Delta F_{NaOH}}{F_{NaOH}} = \frac{\Delta ml_{HCl}}{ml_{HCl}} + \frac{\Delta ml_{NaOH}}{ml_{NaOH}} = \frac{0{,}04}{10{,}00} + \frac{0{,}04}{23{,}02} = \pm 0{,}0057 \text{ ml}$$

Incertitudinea întâmplătoare absolută este: $\Delta F_{NaOH} = \frac{\Delta F}{F} \times F = \pm 0{,}00025$ F care este puţin mai mică decât incertitudinea estimată total de ± 0,00034.

Să presupunem că s-au efectuat câteva titrări cu soluţia de NaOH şi s-a obţinut o formularitate medie şi din aceasta următoarea deviaţie medie: 0,0442 ± 0,0002 F. Deviaţia medie şi incertitudinea estimate sunt aproximativ de aceeaşi mărime. Ca urmare, se poate concluziona că incertitudinile în volumele folosite în propagarea erorilor sunt estimate în mod corespunzător şi nu există alte surse semnificative de eroare.

• Dacă valorile măsurate sunt înmulţite sau împărţite pentru a obţine rezultatul final, incertitudinile lor relative se adună la incertitudinea relativă sau fracţională a rezultatului final.

Deci, dacă x . y = z sau x / y = z, atunci:

$$\pm\frac{\Delta z}{z}=\pm\left(\frac{\Delta x}{x}+\frac{\Delta y}{y}\right) \qquad \text{(I.47)}$$

Prin urmare, incertitudinea absolută pentru z se obţine prin înmulţirea incertitudinii sale relative cu valoarea lui z[E.I-8]:

$$\pm\Delta z=\pm\left(\frac{\Delta z}{z}\right)\cdot z \qquad \text{(I.48)}$$

În literatura de specialitate există diferite alte metode de estimare a parametrilor pe baza cărora se stabilesc performanţele metodelor analitice, respectiv se stabilesc criteriile de selecţie optimă a metodelor analitice în raport cu obiectivele urmărite de o analiză şi natura probei analizate. De asemenea, în diferite manuale sau monografii se utilizează alţi parametri cu notaţii şi semnificaţii oarecum diferite de cele prezentate în această carte.

Bibliografie

Allen S.E. (eds.) (1989). *Chemical Analysis of Ecological Materials*. Blackwell, Oxford.

Alimarin I.P., Fried B.I. (1962). *Microanaliza chimică cantitativă*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Anderson G.M., Crerrar D.A. (1993). *Thermodinamics in Geochemistry*. The Equilibrium Model, Oxford University Press.

Armeanu V. (1971). *Analize fizico-chimice*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Baiulescu G.E., Născuţiu T. (1974). *Metode fizice de analiză a urmelor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Becker H. (coord.) et al. (1980). *Organicum. Chimie organică practică*. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Bulgariu D., Gavriloaiei T. (1996). *Practicum de chimie. Partea I: Analiza calitativă anorganică*. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

Bulgariu D. (coord.) (2005-2006). *Metode instrumentale de analiză în geoştiinţe (vol. I-IV)*. Casa Editorială Demiurg, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

BCU DIGITAL UNIVERSITY LIBRARY

Cohen E.R. (ed.) (2007). *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. RSC Publishing, Cambridge.

Cornelis R., Crews H., Caruso J., Heuman K. (2003). *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. John Wiley & Sons, Ltd., New York.

Davis J.C. (1973). *Statistics and Data Analysis in Geology*. Jhon Wiley & Sons, New York.

Dăneț A.F. (1995) *Metode instrumentale de analiză chimică*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw Hill, Inc., New York.

Demetrescu A., Tutoveanu A., Ionescu M. (1966). *Analiza tehnică a minereurilor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Energlyn L., Brealey L. (1971). *Methdos in Geochemistry and Geophysics – Analytical Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam.

Flanagan F.J. (1970). *Sources of geochemical standards – II*. Gochim. Cosmochim. Acta, vol. 34, 121-125.

Gill R. (1997). *Modern Analytical Geochemistry. An Introduction to Quantitative Analysis Tecniques for Earth, Environmental and Material Scientists*. Addison Wesley Longman Ltd., Essex, UK.

Gy P.M. (1992). *Sampling of heteroneious and dynamic materials: Theorie of heterogenity sampling and homogenising*. Elsevier, Amsetrdam.

Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Pretince Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw Hill, Boston.

Iorga N. (1985). *Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor*. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

Jeffery P. (1983). *Metode chimice de analiză a rocilor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Jercan E. (1983). *Metode de separare în chimia analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Kékedy L. (1982). *Chimie analitică calitativă*. Ed. Scrisul Românesc, Craiova.

Kennedy J.H. (1990). *Analytical Chemistry: principles.* Saunders, New York.

Leigh G.J., Favre H.A., Metanomski W.V. (1998). *Principles of Chemical Nomenclature. A Guide to IUPAC Recommendation*. Blackwell Science.

Lipschutz M.E., Wolf S.F., Hanachar J.M., Culp F.B. (2003). *Geochemical and Cosmochemical Materials*. Anal. Chem., 75, 2797-2811.

Liteanu C., Rîcă I. (1973). *On the Definiton of the Identication Limit*. A III-a Conferinţă Naţională de Chimie Analitică – Braşov, vol. III, p. 1-7.

Liteanu C., Rîcă I. (1979). *Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor*. Ed. „Scrisul Românesc", Craiova.

Liteanu C., Gocan S., Bold A. (1981). *Separatologie analitică*. Ed. Dacia, Cluj-Napoca.

Long G.L., Winefordner J.D. (1983). *Limit of detection. A Closer Look at the IUPAC Definition*. Anal. Chem., 55, 712A.

Luca C. (1972). *Metode electrochimice şi optice de analiză*. Univ. Bucureşti.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Luca C., Duca Al., Crişan I.Al. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Macarovici C.Gh. (1979). *Analiza chimică cantitativă anorganică*. Ed. Academiei RSR.
McNaught A.D., Wilkinson A. (1997). *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. BlackWell Science.
Massart D.L., Dijkstro A., Kaufmann L. (1978). *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures*. Elsevier, London.
Matei L. (1990). *Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor (curs). Vol 1: Determinarea compoziţiei chimice*. Univ. Bucureşti.
Miller C., Miller J.N. (1993). *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood, Chichester.
Millero F. (2001). *Speciation of metals in Natural Waters*. Goechemical Transaction, 8.
Morait Gh., Roman L. (1983). *Chimie analitică*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Morel F.M.M. (1983). *Principles of Aquatic Chemistry*. Wiley, New York.
Neniţescu C.D. (1985). *Chimie generală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Petersen R.G., Calvin L.D. (1998). *Sampling*. În: „Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods" (second edition; A. Klute, editor), No. 9 (Part 1) in the serie Agronomy. Amer. Soc. Of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin USA.
Peterson L., Dahl C.K., Esbensen K.H. 2003). *Correct Sampling – A Fundamental Prerequisite for Paper Chemical Analysis – I.* Applied Chemometrics, Analytical Chemistry & Sampling Research Group (ACABS), Aalborg University. Esbjerg, Denmark (www.acabs.dk).
Petrzyk D.J., Franck C.W. (1989). *Chimie analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Pungor E. (1995). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, Boca Raton, Florida, SUA.
Roman L., Bojiţă M., Săndulescu R. (1998). *Validarea metodelor de analiză şi control. Bazele teoretice şi practice*. Ed. „Medicală", Bucureşti.
Skoog D.A. (1985). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia.
Smales A.A., Wager L.R. (eds.) (1960). *Methods in Geochemistry*. Interscience, New York.
Stumm W., Morgan J.J. (1981). *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
Tofan L., Bulgariu L., Toma O. (2007). *Biochimie analitică. Vol. I: Metode chimice de analiză. Metode de separare şi concentrare*. Casa Editorială Demiurg, Iaşi.
Toggart J.E. (2002). *Analytical Methods for chemical analysis of geologic and other materials*. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-02230, ver. 5.0 [available online at URL http://pubs.usgs.gov/of/2002/ofr-02-0223].
Smyth M.R. (eds.) (1992). *Chemical Analysis in Complex Matrices*. Englewood Cliffs: Pretince Hall.

Ure A.M., Davidson C.M. (1995). *Chemical Speciation in the Environment.* Blackie Academic & Professional, Glasgow.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. van Nostrand comp., New York.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results. Part 1-6, ISO 5725. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1994.

Dicţionarul Hütte. *Manualul inginerului - Fundamente* (ediţia a 29-a) (1995). Ed. Tehnică, Bucureşti.

EURACHEM GUIDE: Quantifying Uncertainty in Measurement. Laboratory of the Gouvernment Chemist, London, 1995.

EURACHEM CITAC GUIDE (2000). *Quantifying uncertainty in analytical measurements*. Eurachem.

ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. International Standards Organisation, Geneva, 1993.

National Bureau of Standards (1984). *Standard reference materials catalog 1984-85*. NBS Special Publication 260, Washington, D.C., U.S. Government Printing Office.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.
PROBELE PENTRU ANALIZE

Pentru analizele din orice domeniu, etapele de prelevare a probelor şi de pregătire a acestora pentru analize (sampling) au o importanţă deosebită şi trebuie efectuate cu maximă responsabilitate. Afirmaţia este justificată de cel puţin două aspecte:

- Cuantumurile erorilor aferente celor două etape sunt mult mai mari comparativ cu celelalte etape ale unei analize [*v. şi subcapitolul I.9*]. Cuantumul erorilor la prelevare a probelor este estimat la 40÷45 % (din eroarea totală aferentă unei analize), iar la pregătirea probei pentru analiză cuantumul erorilor este de cca 30 % (pentru ambele etape, de prelevare şi pregătire a probelor, cuantumul erorilor este de 70 – 75 %). Pentru etapa de determinare a analitului cuantumul erorilor este estimat la cca 5÷10 %.
- Calitatea rezultatelor obţinute este influenţată direct de modul în care a fost efectuată pregătirea probei pentru analiză (uscare, reducere granulometrică, obţinerea probei medii, solubilizare, eliminarea interferenţelor, concentrare analit etc.).

II.1.
CONSIDERAŢII GENERALE

Pentru efectuarea analizelor chimice sau instrumentale nu se utilizează întreaga cantitate de „material" prelevată, ci numai o anumită parte din aceasta. Cantitatea de „material" care este supusă transformărilor chimice sau fizico-chimice în vederea analizei reprezintă „proba de analizat" [*figura II.1*]. Mărimea şi numărul probelor, modul de prelevare şi pregătire a acestora depind de mai mulţi factori: mărimea lotului, natura materialului, numărul şi tipul analizelor ce trebuie efectuate în laborator, obiectivele urmărite de analiză etc.

În cazul probelor geologice, materialele investigate sunt extrem de complexe şi variate (sub aspectul tipului şi provenienţei, stării de agregare, compoziţiei chimico-mineralogice, structurii, proprietăţilor etc.). Condiţia care se impune este ca materialele prelevate, numeric şi cantitativ, să fie reprezentative pentru problema pusă în discuţie şi să existe posibilităţile necesare pentru a stabili materiale echivalente de referinţă. De asemenea, operaţiile preliminare de prelevare a probelor şi pregătire pentru analize trebuie efectuate astfel încât să se elimine pe cât orice posibilitate de contaminare a probelor. Pentru un analist, care face comparaţie între rezultatele analitice, ipoteza că proba de analizat ar putea fi contaminată este

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

uneori mai puţin importantă. Pentru un geochimist însă, care trebuie să dea o interpretare şi o semnificaţie concretă conţinuturilor „neobişnuite" în anumite componente, ipoteza contaminării materialului este deosebit de importantă şi nu poate fi neglijată.

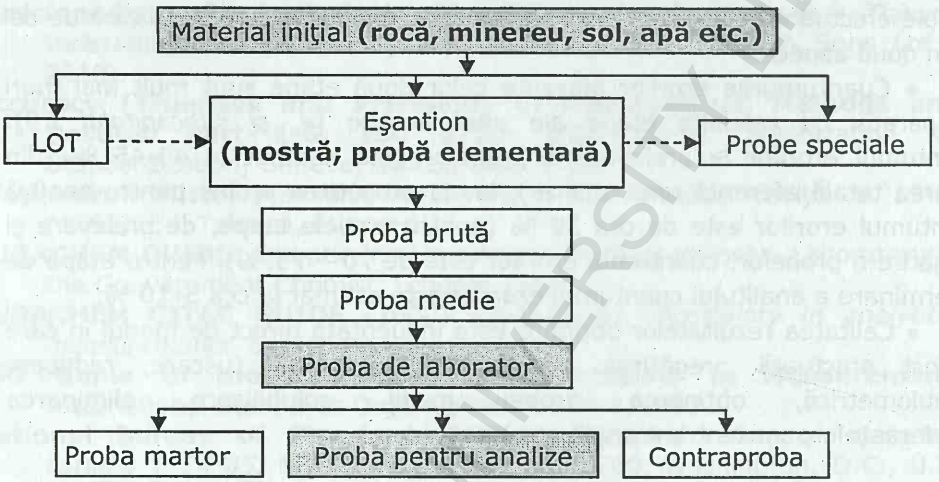


Figura II.1. Tipuri de probe în analizele chimice şi instrumentale (detalii în text).

În mod obişnuit, analizele (chimice sau instrumentale) se efectuează pe „loturi" prin metode şi cu cantităţi prevăzute de diferite standarde şi norme metodologice stabilite în funcţie de domeniul căruia i se adresează (exemplu: industrial, agricultură, expertize ştiinţifice, tehnice, ecologice etc.), natura materialului, numărul şi tipul analizelor ce trebuie efectuate, obiectivele urmărite de analiză etc.

• Mostrele sau eşantioanele – sunt cantităţi mici, reprezentative, extrase dintr-o cantitate mai mare de material (exemplu: produse fabricate sau rezultate dintr-o anumită fază a unui proces tehnologic, minereuri, roci, soluri etc.) livrate sub formă de „lot".

• Lotul – reprezintă o cantitate de material de „calitate" determinată, omogenă (cu aceeaşi notare, livrată deodată unui beneficiar) care a fost extrasă sau produsă din aceleaşi materii prime, prin acelaşi procedeu tehnologic, de preferinţă din aceeaşi şarjă.

În analizele tehnice pot interveni diferite tipuri de probe [*figura II.1*]:

• Proba elementară (mostra) – este extrasă dintr-un singur loc al unei perimetru de studiu, unităţi de ambalaj sau dintr-o fază a unui proces tehnologic.

• Proba brută – reprezintă totalitatea probelor elementare pentru analiză, respectiv 0,1÷1 % din cantitatea de material analizat.

• Proba medie (proba omogenizată) – se obţine din materialul probei brute prin mărunţire, omogenizare şi reducere.

• Proba specială – este o probă care se prelevează (din materialul iniţial sau eşantion) peste prevederile standardului sau normelor interne, pentru studii şi analize speciale sau în caz de litigiu.

• Proba de laborator (iniţială) – reprezintă cantitatea extrasă la întâmplare (zeci sau sute de grame) din diferite locuri a probei omogenizate (proba medie). Aceasta trebuie să fie reprezentativă şi în cantitate adecvată (cantitatea minimă necesară) pentru a putea fi pregătită cu uşurinţă în vederea obţinerii probei pentru analiză. Proba de laborator se împarte de obicei în trei părţi [*figura II.1*]:

(**i**) proba pentru analiză – este extrasă la întâmplare din diferite locuri ale probei de laborator şi pregătită în vederea analizelor şi determinărilor imediate (curente)

(**ii**) proba martor – păstrată în laborator pentru repetarea analizelor în caz de nevoie;

(**iii**) contraproba – este păstrată un anumit timp în laborator (de regulă 3÷6 luni) pentru eventuale contra-analize.

O probă este corespunzătoare pentru analiză dacă este reprezentativă pentru toţi componenţii, luându-se în considerare şi proporţiile în care aceşti componenţi sunt conţinuţi în materialul supus analizei[E.II-1]. Dacă acest material este omogen, prelevarea probei nu constituie o problemă dificilă – se poate lua o probă de mărime corespunzătoare pentru analiza de laborator, practic indiferent de starea de agregare a acestuia. Dacă materialul supus analizei este heterogen, sunt necesare măsuri speciale pentru a se obţine o probă reprezentativă.

Prelevarea probelor şi pregătirea acestora pentru analize (sampling-ul) se efectuează după o strategie prestabilită în funcţie de obiectivele analizei, natura probei şi disponibilităţile tehnice, acestea având drept scop aducerea probei de analizat într-o formă compatibilă cu metoda utilizată pentru o anumită determinare. Efectuarea unui sampling optim necesită cunoaşterea cât mai precisă a erorilor care pot interveni (sursele de erori şi ponderea erorilor). În principiu, operaţiile pe care le include un sampling complet pot fi grupate în trei categorii [*v. subcapitolul I.9-3*]:

• Sampling primar – care se efectuează în teren (prelevarea, ambalarea, marcarea, conservarea şi transportul probelor).

• Sampling secundar şi terţiar – care se efectuează în laboratoare (măcinarea probelor, reducerea şi obţinerea probei medii, solubilizarea, concentrarea analitului, eliminarea interferenţelor etc.).

Fiecărei etape de sampling îi corespund anumite surse de erori [*figura I.20*]. Dacă se ţine cont de faptul că erorile de sampling (prelevarea şi

pregătirea probelor pentru analize) au o pondere mult mai mare decât erorile care acompaniază celelalte etape ale analizei [*figura I.22*], atunci necesitatea controlului riguros al metodologiei de prelevare şi pregătire a probelor pentru analize se impune de la sine.

II.2.
PRELEVAREA PROBELOR

O probă de mărime corespunzătoare pentru analiza de laborator se poate obţine întâmplător sau poate fi selecţionată după un plan statistic. Prelevarea întâmplătoare a probelor poate fi afectată de erori apreciabile, de aceea operaţia trebuie efectuată cu foarte mare atenţie pentru a nu altera compoziţia, structura şi caracteristicile probei. A doua metodă asigură, cel puţin teoretic, pentru fiecare component din probă probabilitatea de a fi decelat. Aceste probe se combină, se amestecă şi se reduc cantitativ până când se obţine o probă de mărime convenabilă pentru analiză. Detaliile acestui procedeu general diferă în funcţie de starea fizică a materialului din care a fost prelevată proba, gradul său de omogenitate şi anumite cerinţe impuse de metodologia de lucru.

II.2-1.
PRINCIPII GENERALE

Prelevarea probelor se efectuează după reguli şi prin procedee bine stabilite, concordant cu natura şi caracteristicile materialului de analizat, respectiv obiectivele analizelor. Probele trebuie prelevate dintr-un eşantion reprezentativ, ceea ce înseamnă că acestea trebuie să aibă un conţinut de analit care să exprime media componentului analizat în eşantion.

Pentru prelevarea probelor, standardele de specialitate şi majoritatea normelor interne indică următoarele metode generale:

- prelevarea oarbă (la întâmplare)
- prelevarea în mai multe etape sau reprize (în special pentru materialele aflate în mişcare)
- prelevarea sistematică pe baza unor grafice, tabele sau folosind metode de calcul şi interpretare statistică.

Metodologia de prelevare a probelor trebuie să ţină cont de un număr relativ mare de factori:

- parametrii analitici ce trebuie obţinuţi;

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• componentele ce urmează a fi investigate şi semnificaţia populaţiei de interes (pondere, importanţă);

• domeniul de distribuţie şi de speciaţie a componenţilor;

• locaţia, mărimea, numărul şi granulaţia probelor;

• procedeele ulterioare de prelucrare a probelor etc.

În cazul probelor geologice, trebuie să se ţină cont şi de o serie de factori specifici[O.II-1]: caracteristicile geologice ale zonei de prelevare; contextul litostratigrafic al materialului în punctele de prelevare; topografia zonei, climă, vegetaţie, relief etc.

O.II-1.

• În cazul probelor geologice, prelevarea probelor are şi o altă importanţă. De exemplu, pentru valorificarea unui minereu extras dintr-o exploatare (mină sau carieră) sunt necesare o serie de operaţii premergătoare utilizării minereului ca atare sau îmbogăţit prin preparare. Prepararea se efectuează cu scopul obţinerii unor produse cu un conţinut mai ridicat în component util. Aceste operaţii impun, ca o condiţie prealabilă, cunoaşterea întregului zăcământ din punct de vedere mineralogic şi chimic. Descoperirea şi caracterizarea zăcământului se realizează prin cercetare geologică şi prin studii chimico-mineralogice efectuate asupra probelor geologice şi asupra componentelor minerale din probele petrografice. Aceste aspecte sunt realizabile prin studierea în laborator a unor probe reprezentative asupra cărora se execută diverse încercări, analize şi determinări fizico-chimice. Studiile efectuate pe probe prelevate greşit şi nereprezentative sunt neconcludente şi inoperante, oricât de înaltă ar fi calificarea analistului şi performanţele aparaturii de lucru.

• În funcţie de obiectivele urmărite, prospectaree geochimică se poate efectua în două etape:

(i) Prospecţiunea informativă (strategică) – are drept scop acoperirea unor suprafeţe mari de teren cu un volum redus de lucrări, în vederea delimitării rapide a zonelor ce prezintă perspective de identificare a aureolelor de dispersie de interes practic. Principalele metode: prospecţiunea pedogeochimică, hidrogeochimică, aluvionară, biogeochimică, geobotanică, aerogeochimică şi marină. Rezultatele cercetării se consemnează pe hărţi la scară mică.

(ii) Prospecţiunea detaliată (tactică) – constă în cercetarea detaliată a zonelor de interes delimitate prin prospecţiune strategică sau urmărirea în extindere a unor structuri mineralizate cunoscute. Aceste detalii se pot referi la conturul şi dezvoltarea corpurilor de minereu, precum şi la eventualele deranjamente tectonice ale acestora. Principalele metode: prospecţiunea litogeochimică, pedogeochimică, biogeochimică şi atmogeochimică.

În practica analitică, la prelevarea probelor pentru analize trebuie rezolvate trei probleme importante:

• numărul de probe care trebuie prelevate;

• cantitatea totală de material care trebuie prelevată;

• modul optim de prelevare.

Soluţii pentru aceste probleme utile în practică se pot da numai în raport cu natura şi caracteristicile materialelor din care sunt prelevate probele, respectiv în raport cu obiectivele analizelor care urmează a fi efectuate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În *tabelul II.1* sunt prezentate câteva dintre ecuaţiile frecvent utilizate la estimarea mărimii minime a probelor şi a numărul minim de probe reprezentative. În practica analitică, problema discutată anterior este tratată într-o manieră simplificată[E.II-1]. În subcapitolele următoare vom discuta problematica legată de prelevarea probelor pentru analize în funcţie de natura materialului investigat şi de caracteristicile acestuia.

E.II-1. Dacă din relaţia I.31 [*subcapitolul I.9-3*] se ia în calcul numai eroarea de determinare (s_a) şi în ipoteza că rezultatele analitice au o distribuţie normală, atunci din relaţia:

$$s_a = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

fixând pentru sampling o deviaţie standard de 0,5 % şi o eroare de determinare de 2,0 % (valori obţinute în general din prelucrarea unor loturi anterioare), se poate calcula numărul de probe ce trebuie prelevate statistic din cantitatea totală de material:

$$0{,}5 = \frac{2{,}0}{\sqrt{n}} \Rightarrow n = 16 \text{ probe}$$

Dacă se ia în calcul şi eroarea datorată sampling-ului şi admiţând pentru deviaţia standard a metodei analitice o valoare de 1,0 %, atunci:

$$s^2 = \frac{\sigma_s^2 + \sigma_a^2}{\sqrt{n}} \Rightarrow (0{,}5)^2 = \frac{(2{,}0)^2 + (1{,}0)^2}{\sqrt{n}} \Rightarrow n = 20$$

II.2-2. PRELEVAREA PROBELOR SOLIDE

În cazul probelor geologice, materialele investigate sunt extrem de complexe şi variate (sub aspectul tipului şi provenienţei, stării de agregare, compoziţiei chimico-mineralogice, structurii, proprietăţilor etc.). În cazul probelor geologice solide, cantitatea de probă prelevată pentru efectuarea analizelor chimice şi / sau instrumentale este funcţie de mai mulţi factori, care nu pot fi integral incluşi în ecuaţii sau relaţii de calcul [*v. tabelul II.1*]. De cele mai multe ori, la estimarea mărimii probelor şi a numărului minim de probe necesare pentru analize se au în vedere următorii factori:

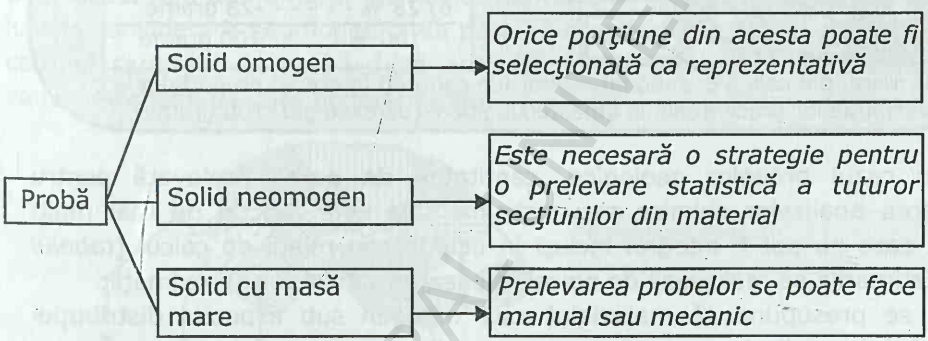
- dimensiunile granulelor;
- gradul de omogenitate al materialului;
- masa specifică a granulelor;
- diferenţa admisă între compoziţia probei prelevate şi compoziţia substanţei care urmează a fi analizată (exactitatea impusă în analiză) etc.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.2-2.1
PROBLEMATICA GENERALĂ

Metodele de prelevare a probelor din materiale solide şi mărimea probelor prelevate se stabilesc în funcţie de următorii factori:

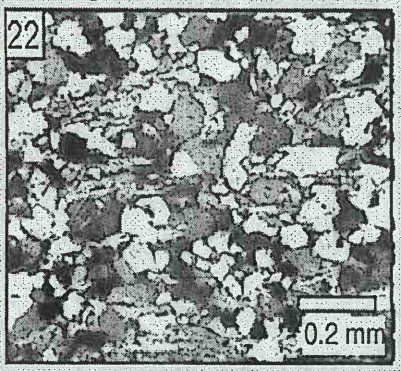
- natura materialului: rocă, minereu, sol, steril, cărbune, produse industriale finite sau semifinite; materiale vegetale etc.;
- scopul şi obiectivele analizei: analize pentru scopuri ştiinţifice sau tehnice; analize totale sau parţiale; analize pentru determinarea unor anumiţi componenţi etc.;
- gradul de heterogenitate (granulometrică, compoziţională, structurală) [E.II-2] al materialului [*figura II.2*]:



Dacă materialul solid este omogen, atunci orice porţiune a sa poate fi selecţionată ca reprezentativă. În cazul materialelor heterogene, prelevarea trebuie efectuată după un anumit plan care să permită participarea statistică a tuturor secţiunilor materialului solid la proba prelevată[E.II-2] [*figura II.2*].

Nu este totdeauna posibil să se obţină, în mod statistic, o probă reprezentativă. Pornind de la o cantitate limitată de rocă (sau pulbere), luarea probelor, în aceste cazuri, se bazează parţial pe mărimea particulelor şi parţial pe starea lor fizică. Mărimea particulelor este un parametru foarte important la prelevarea probelor dintr-o substanţă solidă, deoarece compoziţia particulelor de diferite mărimi poate varia. În general, transformarea unei probe mari într-o probă de mărime convenabilă pentru analiză cere mai întâi reducerea granulaţiei probei la o valoare relativ uniformă şi apoi reducerea masei probei [*figura II.3*]. O mărime uniformă a particulelor se obţine trecând proba prin dispozitive adecvate pentru mărunţire (concasoare, pulverizatoare, mori, mojare etc.). În unele cazuri este necesară şi o sortare granulometrică (sitare) a materialului mărunţit. Oricare ar fi procedeul ales, este necesar să se asigure ca prin aceste operaţii să nu se contamineze proba.

E.II-2. În cazul unui eşantion dintr-o rocă sau un minereu, dacă proba globală este alcătuită din 6 eşantioane individuale care contribuie la amestecul global cu proporţiile specificate mai jos, atunci mărimea fiecărei probe individuale trebuie să fie proporţională cu contribuţia eşantionului său în amestecul global:



1) 5 % - - - - - -	5 grame
2) 10 % - - - - - -	10 grame
3) 14 % - - - - - -	14 grame
4) 18 % - - - - - -	18 grame
5) 25 % - - - - - -	25 grame
6) 28 % - - - - - -	28 grame
100 %	100 grame

Prin urmare, din cele 6 eşantioane se vor lua cantităţi în grame proporţionale cu contribuţia lor procentuală la amestecul global (de exemplu, 100 grame).

În cazul probelor geologice, cantitatea de probă prelevată pentru efectuarea analizelor chimice sau instrumentale este funcţie de mai mulţi factori, care nu pot fi integral incluşi în ecuaţii sau relaţii de calcul [*tabelul II.2*]. Estimările se realizează de obicei în baza următoarelor aproximaţii:

- se presupune că materialul este omogen sub aspectul distribuţiei substanţei de analizat;
- greutăţile specifice ale granulelor substanţei de analizat şi ale sterilului sunt comparabile.

Dacă în materialul investigat componentul de analizat se află în proporţie de p [%], pentru ca în proba medie să existe probabilitatea de a se afla cel puţin o granulă de component analizat, este necesar să se ia cel puţin (100 / p) granule de material solid. În ipoteza că granulele au formă sferică, printr-un raţionament simplu se obţine relaţia:

$$q \geq \frac{100}{E_r[\%]} \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \rho \qquad \text{(II.1)}$$

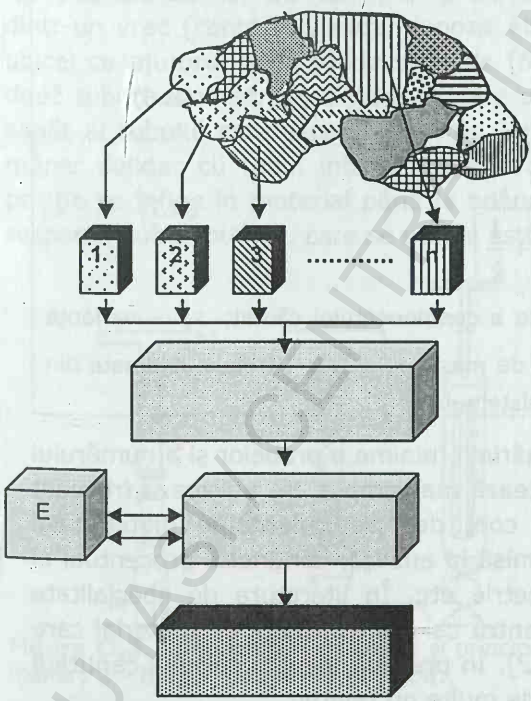
în care: q – cantitatea minimă de material conţinută în probă [g]; p – procentul de component analizat din materialul prelevat; E_r [%] – eroarea relativă admisă în analiză; d – diametrul granulelor [cm]; ρ – densitatea granulelor [$g.cm^{-3}$].

Pentru deducerea relaţiei (II.19) s-a considerat că granulele de component steril nu conţin componentul de analizat şi invers (adică în probă există separat particule „pure" ale componentului de analizat şi granule „pure" de steril). Ţinând cont că granulele componentului de analizat sunt

„impurificate" cu steril, rezultă că aceste granule nu vor conţine 100 % component analizat ci numai un procent b [%] din acesta. Ca urmare, o granulă ce conţine componentul de analizat nu se va găsi în (100 / p) granule de material, ci în (b / q) granule din acest material. În consecinţă, relaţia (II.1) se reformulează astfel:

$$q \geq \frac{100}{E_r[\%]} \cdot \frac{b[\%]}{p} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \rho \qquad \text{(II.2)}$$

Conform relaţiei (II.20), cantitatea minimă de material necesară pentru analiză trebuie să fie cu atât mai mare, cu cât sunt mai mari diametrul şi densitatea granulelor, precizia cerută de analiză (E_r mai mică) şi raportul dintre conţinutul procentual în component de determinat al granulelor care conţin acest component (b) şi conţinutul procentual în granule de component de analizat faţă de numărul granulelor de material (p). În relaţia (II.2) nu s-a luat în considerare neomogenitatea posibilă a materialului solid investigat, iar calculul cantităţii de probă după această relaţie este dificil de realizat din cauza unor serii de date nedeterminate.



Eşantion global

„n" probe individuale

Eşantion global (amestec brut)

Eşantioane parţiale (spargere, cernere, divizare)

Eşantion pentru analiză

Figura II.2. Obţinerea eşantionului pentru analiză dintr-un material solid. De obicei, eşantioanele individuale au dimensiuni diferite şi contribuie la compoziţia amestecului global în proporţii diferite. Mărimea fiecărei probe individuale trebuie să fie proporţională cu contribuţia eşantionului său în amestecul global[E.II-2].

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.1. Ecuaţii pentru mărimea minimă a probei şi numărul minim de probe reprezentative [*P.M. Gy, 1992; J. Pawlizyn, 2002*].

Parametrii de sampling	Ecuaţii
Mărimea minimă a probelor individuale (W)	$W.R^2 = K_s$ (II.3) în care: W – cantitatea de probă analizată; R – deviaţia standard relativă (%) a compoziţiei probei; K_s – constanta de sampling corespunzătoare cantităţii de probă necesară pentru a limita incertitudinea de sampling la 1,0 % cu o confidenţă de 68 %.
Numărul minim de probe individuale (n)	$n = \left(\frac{t.s}{L}\right)^2$ (II.4) în care: t – valoarea tabelată a criteriului Student; s – deviaţia standard estimată a mediei aritmetice a tuturor valorilor singulare (singulare); L – incertitudinea tolerată (%) a rezultatului. În condiţiile în care componentul căutat are: • distribuţie binomială sau Gaussiană: $n = \frac{t^2.s_s^2}{R.x^2}$ (II.5) • distribuţie Poisson: $n = \frac{t^2}{R^2.x}$ (II.6) • distribuţie binomială negativă: $n = \frac{t^2}{R^2\left[\frac{1}{x} + \frac{1}{k}\right]}$ (II.7) în care: x – valoarea medie a componentului căutat; s_s^2 – varianţa valorii medii x; k – indexul de masă; x, s_s^2, k – trebuie estimate din măsurători preliminare ale sistemului.

În practică, problema estimării mărimii minime a probelor şi a numărului minim de probe reprezentative se tratează mai simplu. Se utilizează frecvent o serie de relaţii empirice care ţin cont de: particularităţile materialului investigat, scopul urmărit, eroarea admisă în analiză, conţinutul procentual al componentului de analizat, granulometrie etc. În literatura de specialitate există mai multe relaţii matematice pentru calculul cantităţii de material care trebuie luată într-o analiză [*tabelul II.2*]. În practică, pentru calculul cantităţii de probă luată în analiză se utilizează de multe ori relaţia:

$$q \geq k.d^a \qquad \text{(II.8)}$$

în care: q – cantitatea de probă [kg]; d – diametrul granulelor de material [mm]; k şi a – coeficienţi empirici care depind de caracteristicile materialului;

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRALA UNIVERSITARĂ

în general, pentru materiale omogene şi fin mojarate: k = 0,06 şi a = 1,8, pentru materiale cu omogenitate medie: k = 0,1 şi a = 2, pentru materiale heterogene: k = 0,18 şi a = 2,25.

Prelevarea se poate efectua manual sau mecanic (în cazul când materialul solid are o masă apreciabilă), pentru fiecare tip de material solid existând instrucţiuni corespunzătoare pentru prelevare, descrise în manualele tehnice sau standarde care se ocupă de tehnica de prelevare şi tehnicile speciale de analiză. Pentru prelevarea probelor din materiale solide, standardele de specialitate şi majoritatea normelor interne indică următoarele metode generale:

- prelevarea oarbă (la întâmplare);
- prelevarea în mai multe etape sau reprize (în special pentru materialele aflate în mişcare);
- prelevarea sistematică pe baza unor grafice, tabele sau folosind metode de calcul şi interpretare statistică.

În general, pentru prelevarea probelor de la suprafaţă se poate utiliza o lopăţică sau un vas tronconic, iar prelevarea probelor de la adâncimi diferite dintr-un vrac (container, siloz, depozit etc.) de material mărunţit se face de obicei cu ajutorul unor sonde speciale [*figura II.3*]. Sonda este formată din două tuburi concentrice, fiecare cu câte o deschidere de-a lungul tubului. Un capăt al tubului este ascuţit şi închis, iar celălalt capăt este prevăzut cu un mâner solidar cu tubul interior. Sonda cu deschiderea tuburilor în aceeaşi poziţie se înfige în material până la adâncimea dorită, se răsuceşte mânerul, respectiv tubul interior, care se umple astfel cu material şi se scoate din vrac.

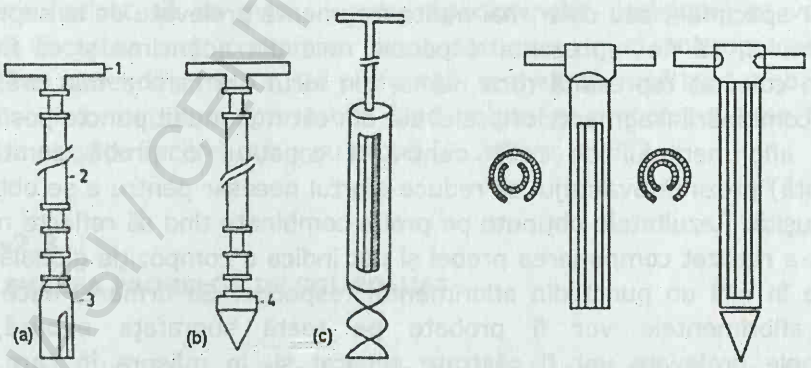


Figura II.3. Diferite tipuri de sonde şi principalele părţi componente ale acestora: 1 - mâner; 2 – tijă; 3 – carotieră; 4 – şpiţ.

La prelevarea probelor medii şi a probelor pentru analize trebuie să se aibă în vedere faptul că aproape toate substanţele conţin şi apă higroscopică. În timp, prin titrurare sau fărâmiţarea materialului, conţinutul de apă din materialul solid poate varia, ceea ce va determina şi o modificare a

conţinuturilor tuturor componenţilor probei de analizat. În acest caz, nu este necesară efectuarea unei noi analize. Este suficient să se cunoască modul în care s-a modificat umiditatea şi apoi să se refacă în mod corespunzător calculul rezultatelor analizei. În unele cazuri se cunoaşte compoziţia calitativă şi cu o anumită aproximaţie compoziţia cantitativă a materialului solid investigat, ceea ce permite estimarea relativ simplă a cantităţii de probă care trebuie prelevată.

II.2-2.2.
PRELEVAREA PROBELOR DE ROCĂ

La prelevarea probelor de roci trebuie să se asigure reprezentativitatea materialului pentru aflorimetul din care s-a făcut prelevarea şi să se evite contaminarea acestuia. În general, dacă prelevarea materialului nu este dificilă, este recomandat să se colecteze din prima o cantitate mai mare decât să se repete deplasarea pentru a se completa materialul pentru analize. De asemenea, este bine să se aibă în vedere rezervele de material necesar pentru studii mineralogico-petrografice, analize fizico-chimice, respectiv pentru studii şi referinţe ulterioare [*P. Jeffery, 1983*].

Modul de prelevare a probelor, numărul acestora şi cantitatea de material prelevată se stabilesc în funcţie de scopul urmărit şi caracteristicile materialului ce urmează a fi studiat. Uneori se recoltează dintr-un anumit tip de rocă, dintr-un afloriment, un singur specimen. Este însă puţin probabil ca un singur specimen, sau chiar mai multe fragmente prelevate de la suprafaţa aflorimentului, să fie reprezentativ pentru roca din adâncime şi că fiecare specimen colectat reprezintă roca numai din locul din care a fost prelevat. Practica combinării fragmentelor prelevate din cât mai multe puncte posibil de pe aria aflorimentului de rocă pentru a constitui o probă combinată (compozită) prezintă avantajul că reduce efortul necesar pentru a se obţine o probă reuşită. Rezultatele obţinute pe probe combinate tind să reflecte modul în care s-a realizat compunerea probei şi pot indica o compoziţie globală care nu apare în nici un punct din aflorimentul respectiv. Ca urmare, dacă este posibil, aflorimentele vor fi probate pe toată suprafaţa expusă, iar specimenele prelevate vor fi păstrate separat şi, în măsura în care este posibil, vor fi analizate separat. Pentru componenţii care prezintă interes sunt foarte utile atât rezultatele care indică valoarea medie, cât şi mărimea abaterii faţă de aceasta [*P. Jeffery, 1983*].

Este de dorit ca mărimea probei din care se selectează un anumit specimen reprezentativ să fie aleasă şi în funcţie de dimensiunile mineralelor.

Pentru o rocă cu granulaţie fină (exemplu – doleritul) va fi necesară o cantitate mult mai mică decât pentru o rocă cu granulaţie mare sau porfiritică. În general, numai pentru rocile alcătuite din cristale foarte mari (exemplu – pegmatitele) este necesară o probă cu greutate mai mare de 20 kg [*P. Jeffery, 1983*].

Pentru dolerite şi alte roci fin granulare se colectează o cantitate de cel puţin 2,5 kg. În *tabelul II.2* sunt indicate cantităţile aproximative de probă necesare pentru analizele chimice. Evident, se pot efectua analize chimice pe probe în cantităţi mai mici, chiar de 1÷2 g dacă este necesar. Însă, în aceste condiţii, metodologia de analiză este mai dificilă datorită limitărilor în alegerea metodelor de analiză şi a posibilităţilor de a repeta determinările [*P. Jeffery, 1983*].

Tabelul II.2. Cantităţile aproximative de probă necesare pentru analize chimice [*P. Jeffery, 1983*].

Dimensiunea maximă a granulelor, mm	Cantitatea de probă, kg
1	2,5
5	5
10	10
20	20

Prelevarea trebuie făcută cu deosebită atenţie, probele fiind colectate pe cât posibil din roca proaspătă, excluzând crusta de alterare de pe suprafeţele expuse. Vor fi excluse (sau, de preferinţă, colectate şi analizate separat) fragmentele cu vine sau incluziuni din alte minerale decât cele specifice rocii studiate [*P. Jeffery, 1983*].

Este indicat să se evite notarea specimenelor prelevate cu vopsele, deoarece acestea pot contamina unul sau mai mulţi microcomponenţi, influenţând astfel dozarea lor. De preferinţă, probele de rocă sunt ambalate în pungi noi, informaţiile despre probe fiind notate pe ambalaj sau pe fişe de prelevare ataşate fiecărei pungi cu probă [*P. Jeffery, 1983*].

II.2-2.3. PRELEVAREA PROBELOR DE SOL POLUAT

Probele de sol se pot recolta în structură naturală sau în structură modificată (artificială). Pentru cercetări igienico-sanitare probele de sol se recoltează de obicei în structură artificială până la adâncimea de 1 m (sau mai mult, după caz), în funcţie de natura solului şi caracteristicile poluantului urmărit. Suprafaţa de sol care trebuie cercetată se stabileşte prin delimitarea unei parcele cuprinse între 25÷250 m^2, pe care se fixează punctele de

recoltare după un plan prestabilit. Probele individuale de sol se recoltează mai rar, deoarece este dificil de stabilit gradul de poluare a solului prin analiza unei singure probe. În general, studiile de poluare se fac pe probe medii obţinute din mai multe prelevări individuale care au fost omogenizate foarte bine.

Prelevarea probelor de sol de la suprafaţă se realizează după o prealabilă îndepărtare a prafului, rădăcinilor, frunzelor sau a altor reziduuri care se găsesc pe suprafaţa solului. Adâncimile recomandate pentru prelevare:

- pentru islazuri în contact cu ape reziduale: 5 cm;
- pentru suprafeţe arabile legumicole tratate cu ape reziduale: 20 cm;
- pentru soluri cu puncte contaminate când există suspiciunile unei impurificări: 1 m.

Prelevările la adâncimi mai mari sunt necesare numai în cazul unor contaminări masive sau în cazul solurilor cu permeabilitate foarte ridicată.

Frecvenţa prelevărilor este funcţie de scopul urmărit. Dacă se urmăreşte autopurificarea şi igienizarea unui sol contaminat, sunt necesare recoltări multiple în mai multe etape. Etapele de recoltare se fixează în funcţie de viteza proceselor care au loc în sol. De asemenea, condiţiile meteorologice impun frecvenţa recoltărilor, deoarece acestea implică o modificare în populaţia microbiană a solului.

Ustensilele utilizate pentru prelevarea probelor de sol în vederea studiilor igienico-sanitare sunt similare cu cele prezentate anterior. Probele de sol prelevate se pun în recipiente din sticlă sau polietilenă cu gât lung şi închidere etanşă. Probele colectare în scopul analizei poluanţilor trebuie să fie însoţite de o fişă de recoltare, care trebuie să cuprindă următoarele: data şi locul când s-a făcut recoltarea; locaţia punctului de prelevare; adâncimea de la care s-a făcut prelevarea; condiţiile meteorologice (în special regimul precipitaţiilor) în ziua prelevării; scopul analizei; numele şi calitatea persoanei care a făcut prelevarea; tipul poluării la care a fost supus solul (eventual alte informaţii suplimentare). Probele prelevate trebuie ferite de acţiunea radiaţiei solare în timpul transportului şi se păstrează în frigider cel mult 24 ore pentru unii indicatori care se modifică relativ rapid în timp (azotul, amoniacul, azotaţii, azotiţii, umiditatea etc.). Pentru poluanţii anorganici sau de altă natură, care au o persistenţă mai mare în sol, analiza se efectuează pe probe de sol uscat la temperatura camerei.

În principiu, procedura de studiu a solurilor contaminate presupune trei etape principale: sampling-ul, pretratamentele aplicate probelor şi analiza chimică, care includ:

- determinarea heterogenităţii distribuţiei contaminanţilor dintr-un număr limitat de puncte de prelevare;

BCU "CAROL I" UNIVERSITY LIBRARY

- stabilirea bazelor pentru sampling;
- testarea comportării probelor în raport cu procedeele de pretratare;
- testarea unor strategii de sampling diferite în funcţie de gradele diferite de heterogenitate a contaminanţilor;
- validarea strategiei optime pentru dimensiunile reale ale parcelei de sol (extindere spaţială, masa de sol etc.);
- aplicaţia practică, costuri, asigurarea calităţii.

De obicei, strategiile de lucru impun colectarea a două loturi (probe de sol compuse) care constau din 50 de probe de sol individuale (fiecare de 150÷180 g). Este de preferat ca procedeul de sampling să fie validat pentru întreg domeniul de concentraţii al contaminanţilor şi pentru diferite grade de heterogenitate a acestora în sol studiat.

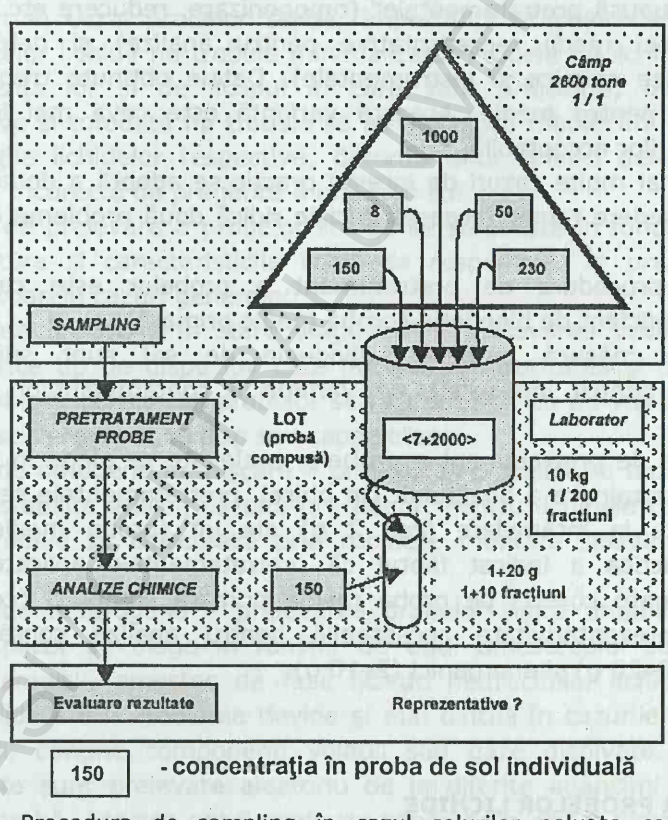


Figura II.4. Procedura de sampling în cazul solurilor poluate corespunzătoare variantei 2 (detalii în text).

Deoarece heterogenitatea contaminanţilor în volumul solului nu se cunoaşte cantitativ anterior samplingului, deciziile asupra strategiei de sampling sunt dificile. Există două opţiuni:

Varianta (1): prelevarea şi analiza unui număr relativ mare de probe individuale – în acest caz „starea" de calitate a solului este redată prin intermediul parametrilor statistici ai mediei (sau 95 % dintre valorile individuale). Această variantă este foarte costisitoare (sunt necesare foarte multe analize; costuri relativ mari pentru probare, pretratamente, analize, reactivi etc.), însă permite obţinerea unor informaţii foarte bune despre heterogenitatea distribuţiei contaminanţilor în sol.

Varianta (2): prelevarea unui anumit număr de probe individuale din volumul solului, care se reunesc într-o probă medie primară compusă (lot) – *figura II.4*. Heterogenitatea distribuţiei contaminanţilor în masa solului (cca 2000 tone) trebuie să se regăsească în mod fundamental în masa de sol a lotului transferat în container (cca 10 kg; *figura II.4*). Ulterior, proba medie primară este supusă pretratamentelor (omogenizare, reducere etc. - până la obţinerea probei medii reprezentative pentru analize) şi determinărilor analitice (analize chimice şi instrumentale). Datele obţinute trebuie să fie reprezentative pentru medie. Această variantă este ceva mai ieftină, iar precizia estimărilor acceptabilă.

În cele mai multe cazuri de interes practic se adoptă a doua variantă. Din punct de vedere tehnic, această decizie ridică două probleme extrem de importante:

- dacă procedura de pretratament a probelor este capabilă să omogenizeze suficient de bine lotul (proba medie primară);
- în ce măsură probele individuale de sol sunt suficient de reprezentative pentru intervalele de variaţie a contaminanţilor din masa solului.

Procedura de pretratament a probelor prelevate se alege în funcţie de metoda de determinare a analitului. De obicei, pretratamentele se aplică pe probe colectate la întâmplare (cca 2 g) din lot (proba medie primară compusă). Practica a indicat faptul că pretratamentele aplicate în mod adecvat (efectuate corect) pe proba medie primară compusă (cca 10 kg) asigură o reprezentativitate acceptabilă pentru analiza contaminanţilor organici (cca 10÷20 g) şi anorganici (2÷10 g).

II.2-3.
PRELEVAREA PROBELOR LICHIDE

Prin probe lichide se desemnează în mod curent soluţii apoase sau sisteme disperse (coloizi, emulsii, suspensii etc.) naturale sau provenite din diferite domenii ale activităţilor umane. În literatura de specialitate pentru

probele lichide se utilizează frecvent termenii de „soluţii" sau „ape" cu diferite specificaţii privind proveniența sau anumite caracteristici ale acestora. Ar fi totuşi indicat să se utilizeze pe cât posibil terminologia adecvată pentru a desemna diferitele tipuri de „probe lichide", deoarece în acest mod s-ar putea evidenţia, atât particularităţile metodologiilor de studiu, cât şi semnificaţiile concrete ale rezultatelor analitice.

II.2-3.1. PROBLEMATICA GENERALĂ

Deşi aparent metodologiile de sampling al probelor lichide par mai simple decât în cazul probelor solide, importanţa etapelor de sampling în analiza probelor lichide nu trebuie minimalizată. Probele de lichide, indiferent de proveniența lor şi de scopul în care sunt prelevate, trebuie să fie reprezentative şi totodată nu trebuie să se introducă modificări în compoziţia şi proprietăţile lichidelor respective, datorită unor tehnici defectuoase sau unor condiţii incorecte de pregătire a materialului.

Modul de prelevare a probelor lichide se stabileşte în funcţie de scopul urmărit, natura şi caracteristicile lichidelor respective. În practică se pot întâlni următoarele cazuri generale:

- Lichide omogene în stare staţionară – prelevarea probelor se face direct, cu orice tip de dispozitiv care nu distruge puritatea şi omogenitatea probei. De obicei, colectarea probelor se face simplu, cu un vas din sticlă sau material plastic prevăzut cu dop sau capac etanş.
- Lichide omogene în mişcare – prelevarea probelor se face la intervale de timp prestabilite analog cazului precedent. Pentru lichidele care curg prin conducte probele se colectează prin robinete montate special de-a lungul conductei.
- Lichide heterogene – prelevarea probelor ridică anumite probleme. Procedeul aplicat se alege în funcţie de tipul amestecului supus analizei (suspensii, emulsii, amestec de faze lichide nemiscibile, lichide conţinând reziduuri solide etc.). Problema devine şi mai dificilă în cazurile când lichidul este instabil, conţine componenţi volatili sau gaze dizolvate. În general, părţile alicote sunt prelevate aleatoriu de la diferite adâncimi şi din toate locurile din probă. Acestea pot fi analizate separat sau pot fi combinate pentru a da o probă cu o compoziţie statistic reprezentativă pentru proba originală.

Lichidele amestecate şi depozitate într-un rezervor, lăsate în repaus, se stratifică în funcţie de densitate. În astfel de cazuri probele se colectează din mai multe puncte ale suprafeţei lichidului şi de la diferite adâncimi.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prelevarea probelor lichide pentru analize fizico-chimice se face în flacoane din sticlă sau polietilenă prevăzute cu dop rodat sau închise ermetic [*tabelul II.3*]. Vasele de recoltare trebuie spălate foarte bine pentru îndepărtarea oricăror urme de compuşi organici sau alte impurităţi care ar putea denatura compoziţia şi caracteristicile fizico-chimice ale probelor. Spălarea se face cu amestec sulfocromic şi detergenţi, apoi se clătesc foarte bine cu apă de la robinet, cu apă distilată şi în final se usucă. În momentul prelevării, flaconul se clăteşte de 2÷3 ori cu lichidul ce urmează a fi prelevat, se umple cu lichidul respectiv până la refuz şi se fixează dopul flaconului astfel încât să nu rămână bule de aer în interiorul vasului. Dispozitivele utilizate la prelevarea probelor lichide sunt pipete de diferite dimensiuni şi capacităţi. Pentru cazul lichidelor care fumegă, cele care emană vapori toxici, care prezintă suspensii sau sunt vâscoase există prevederi speciale privind metodologia de prelevare. Prelevarea probelor de lichide toxice sau cu volatilitate ridicată se face cu maximă precauţie, respectând strict metodologia prevăzută în standarde.

II.2-3.2.
PRELEVAREA PROBELOR STUDII PENTRU GEOCHIMICE

Colectarea probelor din apele de suprafaţă se face cu ajutorul unor flacoane, de preferat din material plastic, fiecare probă având un volum de ¼ litri. Perioada optimă de colectare a probelor corespunde regimului de precipitaţii moderat, care asigură, atât procesul de solubilizare mai activă a elementelor metalice, cât şi menţinerea lor la concentraţii decelabile prin tehnici analitice uzuale. Nu este indicată colectarea probelor în timpul ploilor sau imediat după acestea şi nici în perioada de topire a zăpezii, datorită efectelor puternice de diluţie.

Prospectarea apelor subterane se face prin probe recoltate din izvoare, fântâni, foraje, lucrări miniere subterane. În funcţie de obiectivele propuse, probele de apă prelevate se analizează la faţa locului sau în laborator. În ultimul caz este necesară pregătirea şi conservarea prealabilă a probelor. Densitatea punctelor de prelevare a probelor de ape poate varia între 1÷10 / km, în funcţie de dezvoltarea reţelei hidrografice şi de frecvenţa izvoarelor.

O posibilitate de investigare hidrogeochimică constă şi în extragerea şi analiza apei din soluri. Recoltarea probelor se face de la adâncimi de 0,2÷0,3 m, prelevându-se cca 50÷100 g sol cu o granulaţie ce nu depăşeşte 3 mm diametru. Prin acest procedeu se pot pune în evidenţă anumite acumulări metalifere situate la adâncimi ce nu depăşesc 50 m.

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.3. Parametrii de sampling pentru determinarea componenţilor anorganici în probe de apă şi probe solide [*J.A. Dean, 1995*, cu modificări].

Determinări		Volumul de digestie; mL(1;3)	Volumul colectat, mL(1;3)	Tratament / conservare / Timp de păstrare(2)
Analiţi anorganici (excepţie: Cr şi Hg)				
Apă	Total	100	600	HNO_3 (pH < 2); 6 luni
	Dizolvat	100	600	Filtrare; HNO_3 (pH < 2); 6 luni
	Suspensie	100	600	Filtrare; 6 luni
Solid	Total	2 g	200 g	6 luni
Cr(VI)				
Apă		100	400	24 ore; la 4°C până la analize
Solide		2,5 g	100 g	1 lună până la extracţie; 4 zile după extracţie; la 4°C până la analize.
Mercur				
Apă	Total	100	400	HNO_3 (pH < 2), 28 zile
	Dizolvat	100	400	Filtrare; HNO3 (pH < 2), 28 zile
Solide	Total	0,2 g	200 g	28 zile, la 4°C până la analize.

(1)Dacă nu există alte precizări. (2)Contanere din polietilenă, sticlă borosilicatică sau teflon. (3)Orice reducere de volum prevăzută în instrucţiunile metodelor de referinţă trebuie efectuate în proporţii exacte ca cele descrise de metodă, iar reprezentativitatea probei trebuie menţinută.

Inconvenientele prospecţiunii hidrogeochimice:

- concentraţiile foarte mici în care elementele minore apar în ape;
- aplicabilitatea acestei metode este în relaţie directă cu factorii climatici;
- sunt necesare o serie de determinări suplimentare (pH, potenţial redox, compuşi organici) care uneori diminuează operativitatea şi ridică preţul de cost.

II.2-3.3.
PRELEVAREA PROBELOR PENTRU STUDII DE POLUARE

În cazul analizelor igienico-sanitare, modul de prelevare a probelor de apă se stabileşte în special ţinând cont de tipul sursei de apă şi caracteristicile acestora:

- Din reţeaua de distribuţie – apa se recoltează după ce s-a curăţat robinetul cu un tampon curat şi s-a lăsat să curgă cca 5 minute apa stagnantă pe conducte.
- În cazul distribuţiei intermitente – o probă se va recolta la primul jet de apă, pentru a avea prima apă care circulă prin robinet şi a doua probă se va recolta după două ore de curgere continuă.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.4. Parametrii de sampling pentru prelevarea probelor de apă [*J.A. Dean, 1995*, cu modificări].

Denumire	Container	Conservare	Timp maxim de stocare
Teste anorganice			
Cloruri	PET[1]; SBS[2]	Nu este necesară	28 zile
Cianuri[4]	PET; SBS	Răcire la 4°C. Pentru oxidarea agenţilor prezenţi se adaugă 5 mL $NaAsO_2$ 0,1 N per litru sau 0,06 g acid ascorbic per litru; ajustare pH > 12 cu NaOH 50 %.	14 zile
Nitrat (NO_3^-)	PET; SBS	Răcire la 4°C	48 ore
Nitrit (NO_2^-)	PET; SBS	Răcire la 4°C	48 ore
Nitrat + Nitrit	PET; SBS	Răcire la 4°C; pH< 2 cu H_2SO_4	28 zile
Amoniu	PET; SBS	Răcire la 4°C; pH< 2 cu H_2SO_4	28 zile
N - *Kjeldahl*	PET; SBS	Răcire la 4°C; pH< 2 cu H_2SO_4	28 zile
Sulfat (SO_4^{2-})	PET; SBS	Răcire la 4°C.	28 zile
Sulfuri (S^{2-})	PET; SBS	Răcire la 4°C. Adaos de $Zn(CH_3\text{-}COO)_2$	7 zile
Ortofosfat[5]	PET; SBS	Filtrare imediată; răcire la 4°C	48 ore
Fosfat[6]	PET; SBS	Răcire la 4°C; pH< 2 cu H_2SO_4	28 zile
Silicea[7]	PET; PTFE	Răcire la 4°C	28 zile
Metale solubile[8]	PET; SBS	Filtrare; pH < 2 cu HNO_3	6 luni
Total metale[9]	PET; SBS	pH < 2 cu HNO_3	6 luni
Bor	PET; PTFE	pH < 2, cu HNO_3	6 luni
Cr(VI)	PET; SBS	Răcire la 4°C	24 ore
Hg	PET; SBS	pH < 2, cu HNO_3	28 zile
Teste fizico-chimice			
pH	PET; SBS	Nu este necesar	24 ore
Alcalinitate[10]	PET; SBS	Răcire la 4°C	14 zile
Conductivitatea specifică	PET; SBS	Răcire la 4°C	28 zile
Turbiditatea	PET; SBS	Răcire la 4°C	48 ore
Total solide (TS)	PET; SBS	Răcire la 4°C	7 zile
Total solide dizolvate (TDS)	PET; SBS	Răcire la 4°C	7 zile
Total solide solubile (TSS)	PET; SBS	Răcire la 4°C	7 zile
Test radiologic (α; β şi Ra)	PTE; SBS	pH < 2 cu HNO_3	6 luni
Teste organice			
Acroleină şi acrilonitrili	SBS; PTFE	Răcire la 4°C; pH = 4÷5; $Na_2S_2O_3$ 0,008 %	14 zile
Benzidine	SBS; PTFE	Răcire la 4°C; pH = 4÷5; $Na_2S_2O_3$ 0,008 %	Înainte de extracţie – 7 zile. După
Hidrocarburi clorinate	SBS; PTFE	Răcire la 4°C; pH = 4÷5; $Na_2S_2O_3$ 0,008 %	

Dioxani şi furfuroli	SBS; PTFE	Răcire la 4°C; pH = 4÷5; $Na_2S_2O_3$ 0,008 %	extracţie – 40 zile
Haloeteri	SBS; PTFE	Răcire la 4°C; pH = 4÷5; $Na_2S_2O_3$ 0,008 %	
Nitroaromatice şi cetone ciclice	SBS; PTFE	Răcire la 4°C; pH = 4÷5; $Na_2S_2O_3$ 0,008 %	
Nitrozamine	SBE; PTFE	Răcire la 4°C; pH = 4÷5; $Na_2S_2O_3$ 0,008 %	
Produse petroliere	SBS	Răcire la 4°C; 5 mL HCl diluat	28 zile
Carbon organic (TOC)	PTE; SBS	Răcire la 4°C	28 zile
Pesticide organoclorurate	PTE; PTFE	Răcire la 4°C	Înainte de extracţie – 7 zile. După extracţie – 40 zile
Pesticide organofosforice	SBS; PTFE	Răcire la 4°C	
PCBs	SBS; PTFE	Răcire la 4°C	
Fenoli	SBS; PTFE	Răcire la 4°C; pH = 4÷5; $Na_2S_2O_3$ 0,008 %	
Ftalatesteri	SBS; PTFE	Răcire la 4°C	
Hidrocarburi aromatice polinucleare	SBS; PTFE	Răcire la 4°C; pH = 4÷5; $Na_2S_2O_3$ 0,008 %	
Total halide (TOX)	SBS; PTFE	Răcire la 4°C; pH < 2 cu H_2SO_4	28 zile

[(1)]PET – polietilenă; [(2)]SBS – sticlă borosilicatică; [(3)]PTFE – politetrafluoretenă (teflon). [(4)]Total şi susceptibile la clorinare; [(5)]P-solubil; [(6)]P – total; [(7)]Si – solubil; [(8)]Include: K, Ca, Mg, Na, Zn, Mn, Fe, Cu, Al; exclusiv Hg, Cr(VI) şi B; [(9)]Include: S, Ca, Mg, Na, Zn, Mn, Fe, Cu, Cd, Cr, Pb, Mo, Ni, Se, As; exclusiv: Hg, B; [(10)]Carbonat (CO_3^{2-}); bicarbonat (HCO_3^-).

• Din rezervoarele de înmagazinare – probele se vor recolta de la punctele de ieşire.

• Din fântâni – dacă apa se extrage prin pompare, probele se recoltează după o pompare de minimum 10 minute. Dacă apa se extrage cu găleata, probele se recoltează introducându-se găleata la 10÷30 cm sub oglinda apei şi apoi se toarnă apă în flaconul de recoltare.

• Din apele de suprafaţă – recoltarea probelor se face fixând flaconul pe un suport special care îi conferă greutatea necesară pentru a pătrunde cu uşurinţă sub nivelul apei. În cazul apelor curgătoare, recoltarea se face pe firul apei, unde este cea mai mică adâncime, în amonte de orice influenţă a vreunui efluent şi în aval, unde se realizează amestecul complet al apei receptorului cu efluentul.

• Pentru apele reziduale – se recoltează probe unice, medii şi medii proporţionale: (i) pentru probele unice – se face o singură recoltare, fie din

BCU "MIHAI EMINESCU" IAŞI UNIVERSITY LIBRARY

efluentul general sau din efluenţii pe secţii pentru apele reziduale industriale, fie din efluenţii parţiali ai unui sector sau ai unei instalaţii pentru apele fecaloid-menajere; (**ii**) pentru probele medii – se recoltează probele de apă la intervale de 30÷60 minute în cantităţi fixe şi se amestecă într-un flacon unic; (**iii**) pentru probele medii proporţionale – se recoltează probe de apă la intervale de 30÷60 minute în cantităţi variate, proporţional cu debitul efluentului şi se amestecă într-un flacon comun.

Pentru prelevarea apelor de suprafaţă sau a apelor reziduale se pot face recoltări continue, folosind un echipament automat care elimină eroarea introdusă prin recoltările manuale. Cantitatea de apă recoltată variază între 500 mL şi 20 litri, în funcţie de analizele care urmează a fi efectuate.

Pentru ca rezultatele analitice să reprezinte compoziţia reală a apei, trebuie să se ţină cont de turbiditatea acesteia, prezenţa coloizilor care trec prin hârtia de filtru, influenţa culorii apei asupra aprecierilor organoleptice şi a determinărilor colorimetrice etc. De multe ori, condiţiile de prelevare şi descrierea caracteristicilor organoleptice ale apei pe teren sunt extrem de utile analistului. În acest scop, este indicat ca fiecare probă de apă să fie însoţită de o fişă care să cuprindă informaţiile necesare pentru identificarea şi caracterizarea precisă a probelor. În cazul forajelor cu tuburi din fier, rugina poate denatura conţinutul de fier din apă, impunând uneori eliminarea acestuia din analize. Din acest motiv, este necesară uneori pomparea apei din foraje sau fântâni, iar pentru recoltarea apei din lacuri pe adâncime sunt necesare sonde speciale.

II.2-3.4.
CONSERVAREA PROBELOR LICHIDE

Este recomandat ca apa să fie recoltată în recipiente speciale, pentru transportul şi păstrarea lor în bune condiţii. Cele mai indicate sunt recipientele din materiale plastice sau alte materiale cu inerţie chimică ridicată. Recipientele din sticlă sunt recomandate numai dacă sunt de bună calitate şi se păstrează în ambalaje speciale. În cazul când sunt necesare şi determinări de silice, sodiu, bor sau alţi componenţi ale căror conţinuturi pot fi influenţate de păstrarea îndelungată în recipiente din sticle ordinare, se recomandă prelevarea şi stocarea probelor de apă în recipiente din materiale plastice. Înainte de utilizare, recipientele pentru prelevarea probelor de apă se curăţă foarte bine. Recipientele din sticlă se spală cu amestec oxidant (amestec sulfocromic) sau o soluţie de $KMnO_4$ 20 %, apoi cu o soluţie de $H_2C_2O_4$ 20 %. Recipientele din material plastic se spală cu o soluţie 10 % de HCl.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece multe dintre substanţele analiţi din probele de apă se pot altera sub acţiunea microorgansmelor (exemple: NH_3; NO_2^-; NO_3^- etc.) şi a factorilor de mediu, sau se pot pierde, se pune problema conservării lor. În mod normal, conservarea probelor de apă se realizează prin răcire la cca 4°C şi păstrarea la această temperatură[E.II-3]. O serie de substanţe se pot stabiliza prin conservare cu stabilizatori adecvaţi [*tabelul II.4*]. De asemenea, trebuie să se aibă în vedere faptul că urmele de ioni metalici (mai ales metalele grele), ca şi unele substanţe organice pot fi adsorbite pe pereţii recipientelor în care se face stocarea probelor de apă. Din această cauză, este recomandat ca probele de apă să fie prelucrate analitic imediat după colectare, sau conservate prin adăugare de stabilizanţi adecvaţi pentru transformarea speciilor chimice amintite în forme care se adsorb într-o măsură nesemnificativă pe pereţii recipientelor de colectare [*tabelul II.4*].

E.II-3. Stabilizarea (fixarea) O_2 dizolvat în ape se poate realiza cu soluţii de $MnSO_4$ şi NaOH - se formează $Mn(OH)_2$ care este oxidat de către O_2 din apă la H_2MnO_3, iar acesta se poate doza iodometric în mediu acid – metoda Winkler:

$$Mn^{2+}_{(aq)} + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_{2(s)} + 2Na^{+}_{(aq)} \quad \text{(II.9)}$$

$$Mn(OH)_2 + \frac{1}{2}O_{2(aq)} \rightarrow H_2MnO_3 \quad \text{(II.10)}$$

$$H_2MnO_3 + Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 2H_2O \quad \text{(II.11)}$$

$$Mn_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Mn_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad \text{(II.12)}$$

$$Mn_2(SO_4)_3 + 4KI \rightarrow 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 2I_2 \quad \text{(II.13)}$$

$$2I_2 + 4Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 4NaI \quad \text{(II.14)}$$

Stabilizarea (fixarea) H_2S din ape se poate realiza cu $ZnSO_4$ (din soluţii neutre sau slab acetice) - se formează ZnS stabilă, de culoare albă:

$$H_2S + (Zn^{2+} + SO_4^{2-}) \rightarrow ZnS_{(s)} + (2H^+ + SO_4^{2-}) \quad \text{(II.15)}$$

Flacoanele cu probe de apă vor fi transportate în ambalaj izoterm şi manipulate fără loviri. În cazul analizelor igienico-sanitare, probele recoltate vor fi însoţite de o fişă de recoltare care trebuie să cuprindă: (**i**) informaţii generale: numele şi prenumele persoanei care a făcut recoltarea; localitatea şi denumirea sursei de apă; utilizarea apei; data, ora şi locul de prelevare; scopul analizei; (**ii**) pentru apa recoltată din fântâni: caracterul fântânii (publică; particulară; dacă deserveşte una sau mai multe gospodării etc.); adâncimea până la oglinda apei şi grosimea stratului de apă până la baza fântânii; felul construcţiei şi starea pereţilor fântânii; dispozitivul de scoatere a apei (cumpănă; roată, pompă etc.); distanţa faţă de sursele de impurificare posibile (grajduri, latrine, depozite de gunoi etc.) şi modul de amplasare a

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
GEO-GIS-GEOGRAFIE

fântânii faţă de sursele de impurificare (amonte sau aval); dacă apa se tulbură după ploi; (**iii**) pentru apa de suprafaţă: distanţa de la mal până la locul unde s-a prelevat proba; adâncimea apei; natura geologică a terenului; condiţiile meteorologice în momentul recoltării probei şi cu 5 zile înainte; dacă locul de prelevare este în amonte sau în aval de punctul de deversare a unui efluent; (**iv**) pentru apele reziduale: se va specifica tipul probei (unice; medie sau medie proporţională); la denumirea locului de recoltare se va indica intreprinderea, secţia, efluentul (general sau parţial), teritoriul tributar canalizării.

II.2-4.
PRELEVAREA PROBELOR GAZOASE

Metodele utilizate la prelevarea probelor gazoase depind de scopul urmărit, natura şi caracteristicile gazelor respective, proprietăţile fizice şi chimice ale componenţilor care urmează a fi analizaţi. În practica analitică se poate proceda la prelevarea unei probe gazoase integrale sau la prelevarea anumitor componenţi dintr-un amestec gazos.

II.2-4.1.
PROBLEMATICA GENERALĂ

În cele mai multe cazuri, pentru prelevarea probelor gazoase se aplică trei metode:

- expansiunea gazului într-un container din care ulterior este eliminat;
- prin spălare;
- prin înlocuire cu un lichid.

În toate cele trei metode trebuie să se cunoască volumele vaselor de colectare, temperatura şi presiunea.

În general, pentru prelevarea probelor de gaze sunt necesare – *figura II.5*: (**i**) un dispozitiv de curgere utilizat pentru măsurarea volumului probei de gaz - acest dispozitiv trebuie să fie precis calibrat, analog dispozitivelor volumetrice de laborator; (**ii**) colectorul de probă - trebuie să fie prevăzut cu un filtru sau o soluţie absorbantă pentru a reţine anumiţi componenţi din proba de gaz (eficienţa acestora se determinată experimental cu ajutorul unor etaloane).

În mod obişnuit, vasele de colectare a probelor gazoase sunt confecţionate din sticlă sau alte materiale (exemplu - teflon, polietilenă etc.)

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cu inerţie chimică mare: pipete pentru gaze, baloane speciale cu robinete, seringi etc. Pentru punerea în mişcare a gazelor staţionare se adaptează un aspirator format din două vase care pot comunica între ele printr-un racord flexibil şi care se pot denivela, sau se utilizează o pompă aspiratoare. Pentru a scoate o probă de gaz, se leagă un capăt al vasului de colectare (exemplu – pipetă de gaze) printr-un tub de cauciuc sau polietilenă la rezervorul de gaz, iar celălalt capăt se pune în legătură cu sistemul de aspirare. La început, pentru a elimina aerul din pipetă şi a-l înlocui cu gaz, se aspiră un anumit timp, după care se închide mai întâi robinetul dinspre pompa de aspirare şi apoi robinetul dinspre rezervorul de gaz. În acest mod se colectează un volum precis de gaz, egal cu volumul pipetei.

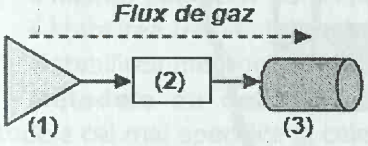


Figura II.5. Schema de principiu a unui dispozitiv pentru prelevarea probelor de gaz: (1) colector de probă; (2) dispozitiv de măsurare a debitului de gaz; (3) dispozitiv de aspirare a gazului.

Cantităţi mici de gaz pentru analizele prin cromatografie de gaze se colectează cu ajutorul unor seringi de mărimi adecvate şi prevăzute cu dispozitive micrometrice pentru măsurarea precisă a volumului de gaz colectat.

Reguli generale:

- prelevarea probelor trebuie făcută direct de la sursă (conductă, butelie, instalaţie industrială etc.);
- vasul de colectare trebuie să fie prevăzut cu dispozitive de închidere etanşe;
- în cazul când se recoltează probe de gaze la temperatură ridicată, acestea trebuie în prealabil răcite (la temperatura camerei);
- dacă se lucrează cu gaze inflamabile trebuie ca ventilele şi robinetele recipientelor de colectare să nu fie unse cu lubrefianţi ce pot genera explozii;
- vasele în care se colectează probe gazoase nu trebuie păstrate lângă surse termice;
- colectarea gazelor din cilindri sub presiune se va face numai prin intermediul unui reductor de presiune;
- gazele se vor analiza după maxim 4÷5 zile de la prelevare, deoarece acestea difuzează chiar şi prin pereţii vaselor din sticlă sau metal.

În practică se pot întâlni următoarele cazuri generale:

- Prelevarea dinamică – se realizează prin aspirarea gazului cu ajutorul unei pompe şi barbotarea acestuia într-o soluţie de reţinere a componenţilor urmăriţi pentru determinare sau prin trecerea gazului prin tuburi umplute cu un material ce reţine anumiţi componenţii ai probei de gaz – *figura II.6.* Timpul de prelevare este ales astfel încât concentraţia analiţilor din soluţia de

reţinere (sau din masa solidului de retenţie) să depăşească limita de detecţie a metodei de analiză. În cazul prelevării probelor de aer prin metoda dinamică, volumul de aer prelevat se poate estima cu relaţia:

$$V_{aer} = D.t \qquad \text{(II.16)}$$

în care: D – debitul de aspirare a aerului [L / min.]; t – timpul de prelevare [min.]. Debitul se alege în funcţie de: concentraţia posibilă a componentului vizat (exemplu – un anumit poluant) şi capacitatea de absorbţie / adsorbţie a acestuia în soluţie sau pe suprafeţe solide.

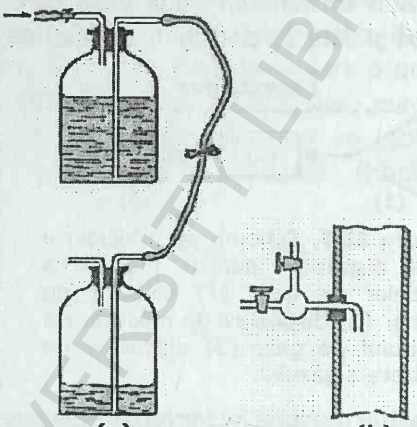


Figura II.6. Dispozitiv pentru aspirarea gazelor staţionare (a) şi robinet pentru prelevarea probelor de gaz din conducte (b).

Colectarea probelor din gazele aflate în mişcare prin conducte sau din instalaţii de laborator se face printr-un dispozitiv special [*figura II.6-b*]. Tubul de colectare ce pătrunde în conductă, sau instalaţia de reacţie, este prevăzut cu un filtru pentru a reţine impurităţile solide. Pentru colectare, gazul aflat în mişcare, la luarea diferitelor probe, trebuie să aibă pe cât posibil aceeaşi viteză şi aceeaşi presiune.

• Prelevarea statică – se realizează prin trecerea aerului în vase calibrate, fie prin dezlocuirea unui lichid din interiorul lor, fie prin intermediul unor pompe de aspirare (manuală sau automată). O prelevare corectă a probei de gaz necesită o reglare a fluxului acestuia la o presiune mică, într-un ritm lent, facilitând astfel absorbţia completă a gazului. De regulă, probele gazoase se aspiră într-un tub umplut cu un material poros corespunzător (exemplu - cărbune activ).

II.2-4.2. PRELEVAREA PROBELOR PENTRU STUDII DE POLUARE

Pentru determinarea concentraţiei poluanţilor în aer, a teritoriului expus poluării, precum şi a evoluţiei în timp a fenomenului, trebuie cunoscuţi toţi factorii care concurează la realizarea unui anumit nivel de poluare: emisiile poluante, factorii geografici, climatici şi urbanistici etc.). Cunoaşterea naturii poluanţilor, a volumului şi punctelor în care aceştia sunt eliminaţi în atmosferă, precum şi stabilirea ariei de răspândire a poluanţilor constituie

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

etape importante ale studiului poluării aerului, în funcţie de acestea fixându-se numărul şi locul punctelor de recoltare. Determinarea nivelului de poluare a aerului ridică, din punct de vedere metodologic, câteva probleme importante:

- stabilirea metodelor de determinare,
- fixarea punctelor de prelevare,
- stabilirea frecvenţei optime de efectuare a prelevărilor,
- stabilirea metodelor optime de prelevare a probelor.

Metodele de determinare a poluanţilor. În general, se utilizează metodele cel mai specifice şi cele mai sensibile pentru a evidenţia concentraţia reală a unui anumit poluant.

Fixarea punctelor de prelevare – depinde de caracterul surselor de poluare, natura poluanţilor, aria de răspândire a acestora, de populaţia expusă, echipamentul şi personalul disponibil etc. Dat fiind numărul mare de factori implicaţi, până în prezent nu s-a elaborat o schemă unică de lucru la fixarea punctelor de prelevare a probelor. Se pot efectua prelevări în puncte (staţii) fixe şi puncte (staţii) mobile.

- Prelevările prin sisteme mobile – constau în deplasarea echipamentului de prelevare în diferite puncte din teritoriul controlat şi efectuarea determinărilor respective. Sistemul are avantajul de a acoperi teritoriul cu un număr mare de determinări, însă are dezavantajul că prelevările se fac în acelaşi punct, perioade scurte de timp, fapt care duce la riscul ca valorile să nu reprezinte nivelul real al poluanţilor, ci anumite situaţii de moment. Pentru a fi reprezentative, valorile obţinute trebuie să fie în număr relativ mare (ceea ce nu este economic). Din acest motiv, recoltările mobile sunt indicate în special pentru studiile preliminare, în vederea stabilirii unei reţele de puncte fixe de control (prelevare). Reţelele mobile pot fi utilizate eficient pentru verificarea unor situaţii speciale (exemplu - semnalarea unor condiţii de poluare deosebite).

- Prelevările în puncte fixe – sunt utilizate mai frecvent pentru determinarea nivelului de poluare. Prin modul de stabilire a locului de amplasare şi a numărului staţiilor de recoltare trebuie să se asigure reprezentativitatea datelor pentru întreg teritoriul controlat. Sistemul cel mai recomandat este cel al împărţirii teritoriului în zone reprezentative din punct de vedere al riscului de poluare, densităţii populaţiei, destinaţiei urbanistice a teritoriului, condiţiilor topografice etc. Locul de amplasare a staţiei trebuie să fie cât mai caracteristic ariei în care este amplasat. Cu cât selectarea locului de amplasare a staţiilor este mai corectă, numărul necesar de puncte de prelevare este mai redus. În literatura de specialitate şi diferite standarde sunt prezentate diverse metode matematice de calcul al densităţii reţelei de control, care au ca bază de calcul metodele de prelevare, numărul populaţiei afectate, nivelul poluării de fond, concentraţiile maxime admisibile etc.

BUASM CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O condiţie particulară prezintă controlul poluării aerului în jurul unei surse industriale (control periuzinal). De obicei, în aceste situaţii este necesară amplasarea unui număr relativ mare de staţii situate la distanţe crescânde de sursă. Numărul de staţii, direcţia şi distanţele la care se amplasează sunt funcţie de volumul emisiilor, condiţiile meteorologice şi populaţia afectată. În cele mai multe cazuri, un astfel de control poate fi efectuat în timp limitat, rămânând în continuare un număr redus (1÷2) de staţii fixe de control în punctele reprezentative.

Frecvenţa recoltărilor – trebuie să asigure obţinerea unor rezultate care să reflecte situaţia reală a poluării aerului în perioada cercetată. Cele mai bune rezultate se obţin prin determinarea permanentă, zilnică a nivelului de poluare pe toată perioada în care se face controlul. Această perioadă trebuie să fie de cel puţin 1 an pentru a surprinde toate variaţiile sezoniere.

În estimarea gradului de expunere a populaţiei, datele de bază sunt cele obţinute prin determinări de 24 ore cu funcţionarea continuă a dispozitivului de recoltare, date din care se pot calcula mediile lunare, sezoniere, anuale etc. Dacă este necesară cunoaşterea concentraţiilor pe perioade mai scurte de timp (exemplu – 30 minute; 1 oră etc.), procedeul este similar, în sensul că valorile respective trebuie obţinute prin determinări zilnice la aceeaşi oră. Uneori este utilizat şi procedeul de recoltare pe timp limitat (exemplu: 4÷6 ore / zi) şi extrapolarea la valori de 24 ore. Procedeul prezintă riscul obţinerii unor rezultate mult diferite de cele reale.

În cazul în care, din diverse motive, recoltarea permanentă cu caracter continuu (zilnic) nu poate fi asigurată, se poate utiliza sistemul de control permanent cu caracter discontinuu în timp (la 2; 3; 4... zile), pe toată perioada de observaţie. Cu cât intervalul este mai lung, cu atât eroarea (abaterea medie anuală faţă de media reală) este mai mare. Trebuie însă evitat procedeul de recoltare o dată la 7 zile, care prezintă erori foarte mari.

Un alt procedeu, utilizat în condiţiile unor disponibilităţi tehnice şi de personal limitate, este reprezentat de controlul permanent pe o perioadă de timp mai scurtă de un an. În acest caz se procedează la recoltări permanente timp de 6 luni în sezonul rece (1 octombrie – 1 aprilie), când frecvenţa condiţiilor meteorologice nefavorabile este mare. Fără a fi incorect, procedeul poate duce la rezultate care subestimează condiţiile reale de expunere a populaţiei la poluanţii atmosferici.

În cazul determinării pulberilor sedimentabile, este indicată recoltarea continuă a probelor cu expunerea vaselor de sedimentare timp de o lună. În acest mod valorile determinate privind cantitatea lunară şi anuală a pulberilor sedimentabile corespund valorilor reale.

Metodele de prelevare. Pentru reţinerea anumitor componenţi din probele gazoase, în general, se pot aplica următoarele metode:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• *Reţinerea mecanică* – se aplică la prelevarea particulelor solide în suspensie sau a aerosolilor:

(**i**) reţinerea pe filtre - curent se utilizează trei tipuri filtre: de celuloză (Whatman nr.1 şi nr. 41), din fibră de sticlă (Gelman A şi Whatman GF/C) şi din membrană de nitrocelulozǎ (Synpor); aceste filtre se orientează la capătul unei pâlnii Palmer, aerul fiind aspirat cu ajutorul unei pompe; înainte de utilizare, filtrele se cântăresc la balanţa analitică (filtrele de celuloză au uşoare proprietăţi higroscopice, comparativ cu cele din fibră de sticlă sau nitrocelulozǎ); particulele reţinute pe filtre sunt trecute în soluţie, de unde se determină apoi speciile analit corespunzătoare;

(**ii**) depunerea electrostatică – se aplică pentru particulele în suspensie şi se realizează în două etape: încărcarea electrostatică a particulelor în suspensie, urmată de depunerea acestora pe un electrod sau filtru colector;

(**iii**) prelevarea pe senzori analitici – se poate utiliza cupa Delves (în spectrometria de absorbţie atomică în flacără), cupa CRA Varian (în spectrometria de absorbţie atomică fără flacără), filtre electrostatice etc.

• *Adsorbţia* – presupune reţinerea componenţilor analit (exemplu – poluanţii) la suprafaţa de contact a unui mediu lichid sau solid (adsorbţii fizice – prin forţe van der Waals, sau chimice - chemosorbţii). Tehnicile de adsorbţie pot fi utilizate pentru reţinerea unuia sau mai multor componenţi din probele gazoase. În principiu, metoda de adsorbţie pe suprafaţa unui solid constă în trecerea unui debit gaz printr-un tub cu material adsorbant (cărbune activ, alumină, silicagel etc.), după care specia chimică studiată este eliberată de pe suprafaţa adsorbantului în vederea determinării sale, prin tratament termic, trecerea unui curent de gaz inert sau extracţie într-un mediu lichid. Materiale adsorbante uzuale: (**i**) cărbunele activ - este larg utilizat deoarece toate substanţele gazoase şi volatile se adsorb pe suprafaţa sa sau în porii masei sale, cu excepţia moleculelor mici (O_2, N_2 CO etc.); desorbţia de pe cărbunele activ se realizează de obicei prin extracţie cu un solvent adecvat; (**ii**) materiale adsorbante pe bază de silicagel modificat prin tratamente fizice sau chimice; (**iii**) adsorbanţi polimerici anorganici, organici sau micşti.

Adsorbţia gazelor se poate face direct într-un tub Dräger care conţine mai multe straturi de umplutură, pentru absorbţia vaporilor de apă şi a altor substanţe străine, precum şi un strat reactiv (format de obicei din silicagel) pe care sunt imobilizaţi reactivi potriviţi, selectivi, pentru fiecare component din proba de gaz. Unele tuburi servesc numai pentru detecţia şi preconcentrarea unui singur component gazos. Alte tuburi pot fi utilizate şi pentru determinări cantitative / semicantitative, fiind gradate în părţi per milion (ppm; μg / g).

Adsorbţia fizică în medii lichide implică dizolvarea fizică a unui component (A) din proba de gaz într-un mediu lichid fără ca între componentul prelevat şi mediul de retenţie să aibă loc reacţii chimice:

$$A_{(aer)} \Leftrightarrow A_{(solutie)} \qquad (II.17)$$

Acest echilibru este influenţat de mai mulţi factori: solubilitatea componentului „A" în mediul de reţinere; presiunea parţială a componentului „A" în atmosferă; temperatura absorbantului, puritatea şi concentraţia absorbantului etc. Absorbantul ideal ar trebui să fie nevolativ, necoroziv, stabil, puţin vâscos, neinflamabil, netoxic şi ieftin. În practică se alege adsorbantul care se apropie cel mai mult de aceste condiţii[E.II-4].

E.II-4.
- Apa distilată – poate fi utilizată ca absorbant pentru o serie de gaze (SO_2; H_2S; NH_3 etc.), dar mai ales pentru poluanţii volatili de natură organică (aldehide, acizi carboxilici inferiori etc.).
- Alcoolul etilic – deşi este uşor volatil, se utilizează ca absorbant la reţinerea poluanţilor organici, în special a aminelor.

- *Absorbţia chimică* – se realizează de obicei în medii lichide compatibile chimic cu specia chimică ce urmează a fi determinată. Prin absorbţia chimică a unui component (exemplu – poluant) într-un lichid sau într-o soluţie de prelevare (absorbant), acesta îşi schimbă compoziţia chimică datorită reacţiei dintre specia absorbită şi componenţii lichidului absorbant[E.II-5]. Un parametru important al acestei metode este randamentul de absorbţie, deoarece nu întreaga cantitate de component este reţinută în lichidul de prelevare la barbotarea gazului prin ea. Această eroare sistematică poate fi evitată prin calibrarea procesului analitic utilizând amestecuri gazoase etalon de componentului studiat, barbotate în aceleaşi condiţii ca şi procesele investigate.

E.II-5.
- Reţinerea SO_2 din aer se poate realiza:
  (i) într-o soluţie de H_2O_2, când are loc reacţia:

$$SO_{2(g)} + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_{4(aq)} \qquad (II.18)$$

H_2SO_4 rezultat se poate determina pH-metric, volumetric, spectrofotometric etc.
  (ii) într-o soluţie de tetracloromercuriat de sodiu, când are loc reacţia:

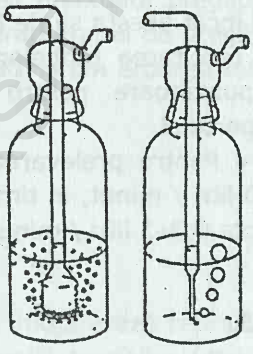
$$2SO_{2(g)} + Na_2[HgCl_4] + 2H_2O \rightarrow Na_2[Hg(SO_3)_2] + 4HCl \qquad (II.19)$$

În mediu puternic acid, disulfitomercuriatul de sodiu format se descompune generând H_2SO_3 care poate fi determinat prin metoda West-Gaeke.
- Reţinerea oxizilor de azot, HCl, HF, CO_2, H_2S se poate realiza în soluţii de NaOH.
- Reţinerea amoniacului se poate realiza în soluţii de H_2SO_4.

Dispozitivele de reţinere sunt de construcţii diferite în funcţie de natura substanţei absorbante utilizate şi de tipul de prelevare care urmează a fi efectuat. Construcţia vasului de reţinere trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: (i) să se realizeze o barbotare lentă, bulă cu bulă, pentru a se obţine un contact cât mai de durată între lichidul absorbant şi substanţa ce trebuie

recoltată; (**ii**) în timpul recoltării aerului, lichidul din vas să nu fie antrenat afară; (**iii**) să permită spălarea şi transportarea lui.

Ca dispozitive de reţinere se pot utiliza: (**i**) microabsorbitorul în formă de U – legătura dintre cele două braţe se face printr-un tub capilar cu diametrul de 0,5 mm; (**ii**) absorbitorul – este un recipient din sticlă care are un tub central prin care pătrunde aerul bulă cu bulă în lichidul absorbant [*figura II.7*]; (**iii**) microimpingerul cu capacitate utilă de 10÷20 mL - este prevăzut cu un tub central care pătrunde până la distanţa de 5 mm de fundul vasului şi este uşor efilat având un orificiu de 1 mm diametru; (**iv**) microimpingerul cu capacitate utilă de 75 mL – este prevăzut cu un tub central ce se termină la capătul inferior cu un orificiu de 2,3 mm diametru.



(b) (a)

Figura II.7. Tub aductor de 10÷20 L / min. (a) şi tub cu frită de sticlă de 2÷20 L / min. (b).

Reguli generale privind prelevarea probelor de aer pentru analize:

• Stabilirea locurilor de prelevare trebuie să fie cât mai reprezentativ. Volumul de aer recoltat este în funcţie de concentraţia presupusă a substanţei respective din aer şi de sensibilitatea metodei de determinare care urmează a fi utilizată. Ritmul şi durata prelevărilor pot fi periodice sau continue, în funcţie de obiectivele urmărite.

• Se vor nota condiţiile meteorologice în timpul prelevărilor şi variaţiile orare, zilnice şi sezoniere care determină modificări importante în ceea ce priveşte poluarea aerului în timp şi spaţiu. Factorii meteorologici de care trebuie să se ţină cont sunt: temperatura, umiditatea, presiunea, mişcarea aerului, prezenţa sau absenţa unui plafon de nori, precipitaţiile.

• Deoarece prelevarea probelor de aer se face în condiţii de temperatură şi presiune diferite, se indică efectuarea corecţiilor de volum pentru condiţiile normale cu relaţia:

$$V_o = \frac{V.273.p}{(273+t).760} \qquad \text{(II.20)}$$

în care: V_o – volumul de aer [litri] la temperatura şi presiunea standard a aerului; V – volumul de aer [litri] la temperatura şi presiunea în momentul prelevării; p – presiunea atmosferică în momentul prelevării [atm.]; t – temperatura aerului în momentul prelevării [°C]. În determinările continue nu se fac corecţii de volum deoarece temperatura şi presiunea variază în 24 ore.

• Pentru a se asigura reţinerea totală a gazului recoltat se indică utilizarea a două sau trei dispozitive de reţinere legate în serie. Determinările

se fac pentru fiecare dispozitiv separat şi apoi se însumează rezultatele sau se reunesc conţinuturile din toate dispozitivele de reţinere utilizate, se ia o alicotă pentru determinare şi apoi rezultatul se raportează la întreaga cantitate de lichid din absorbitoare.

- Pentru determinările de gaze, paralel cu dispozitivul în care se recoltează substanţa de analizat, se mai pregăteşte un dispozitiv identic dar fără a se recolta aer în el, reprezentând proba martor.
- În cazul recoltării pulberilor, dispozitivul de reţinere va fi ambalat astfel încât acesta să fie ferit de contaminări în timpul manipulării. În general, după recoltarea probelor de aer, dispozitivele se vor transporta în condiţii corespunzătoare pentru ca probele să nu sufere modificări în timpul transportului.
- Pentru prelevarea pulberilor prin aspiraţie se foloseşte un debit de 20÷30 litri / minut, în timp ce recoltarea gazelor se face cu un debit mult mai mic, cca 0,3÷3 litri / minut.

II.3. PREGĂTIREA PROBELOR PENTRU ANALIZE

Realizarea unei analize cantitative presupune parcurgerea unui algoritm ce implică o succesiune de etape cu caracter mai mult sau mai puţin general. Procesul de măsurare a unei proprietăţi fizico-chimice, corespunzătoare probei de analizat, decurge după o serie de transformări şi prelucrări ale probei luate în lucru. Acest ansamblu de procese are rolul de a aduce proba de analizat într-o formă compatibilă cu procesul de măsură. De obicei, metodologiile de lucru includ în etapa de pregătire a probelor pentru analize următoarele operaţii cu caracter mai mult sau mai puţin generale:

- prelucrări fizico-mecanice: mărunţire, sortare granulometrică, omogenizarea, reducerea şi obţinerea probei medii, uscarea etc.;
- pretratamente: solubilizarea probelor, eliminarea interferenţelor, separarea şi / sau concentrarea analitului;
- etalonarea aparatelor de măsură şi / sau metodelor analitice;
- monitorizări.

În funcţie de scopul urmărit şi natura materialului de analizat, anumite operaţii preliminare pot fi excluse din metodologia de lucru, sau pot fi introduse alte operaţii cu caracter specific pentru un anumit tip de analiză (exemple: confecţionarea secţiunilor subţiri sau a secţiunilor şlefuite în cazul studiilor microscopice; obţinerea preparatelor pentru analize în cazul studiilor prin spectroscopie de absorbţie în infraroşu sau prin difracţie cu raze X etc.).

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

Operaţii de pregătire a probelor pentru analize se efectuează concordant cu scopul urmărit de analiză şi natura probei analizate. Oricare ar fi procedeul ales, este necesar să se asigure ca prin aceste operaţii să nu se contamineze proba, iar materialul selecţionat pentru analize, numeric şi cantitativ, să fie reprezentativ pentru problema pusă în discuţie şi să existe posibilităţile necesare pentru a stabili materiale echivalente de referinţă. Acestor operaţii trebuie să li se acorde o importanţă deosebită, deoarece calitatea rezultatelor obţinute este influenţată direct de modul în care a fost efectuată pregătirea probei pentru analiză. În plus, cuantumul erorilor aferente etapei de pregătire a probei pentru analiză este estimat în general la cca 30 % din eroarea totală a unei analize.

II.3-1.
REDUCEREA VOLUMETRICĂ A PROBELOR

Reducerea volumetrică (sfărâmarea, mărunţirea, mojararea) reprezintă în principiu operaţia prin care se micşorează dimensiunile bucăţilor (sau ale granulelor) dintr-un material solid, fără modificarea compoziţiei chimice a acestuia. Ca operaţie mecanică, reducerea volumetrică se realizează sub acţiunea forţelor de natură mecanică şi, în principiu, constă în învingerea forţelor de coeziune dintre particulele unui corp solid sau a unei asociaţii polidisperse. Prin această operaţie se realizează:

- reducerea dimensiunilor materialului solid până la limitele cerute de un anumit procedeu analitic;
- desfacerea asociaţiilor dintre diverşi componenţi ai materialului solid (exemple – rocile; minereurile etc.);
- omogenizarea relativă a probelor solide.

II.3-1.1.
PRINCIPII GENERALE

Reducerea granulometrică este o operaţie de mare utilitate practică deoarece are drept consecinţe practice: **(i)** îmbunătăţirea vitezei unor procese fizice (uscare, sortare granulometrică, separare prin metode fizice, dizolvare etc.); **(ii)** creşterea vitezei reacţiilor chimice în care sunt angajate substanţele solide (aspect important în cazul proceselor de dezagregare a probelor solide); **(iii)** îmbunătăţirea randamentului unor procese de separare (sublimare, extracţie solid / lichid etc.).

Din punct de vedere tehnic, operaţia de mărunţire se caracterizează prin intermediul gradului de mărunţire (n), care exprimă raportul dintre diametrul maxim al particulelor înainte de sfărâmare ($D_{iniţial}$) şi diametrul maxim al particulelor după mărunţire (d_{final}):

$$n = \frac{D_{initial}}{d_{final}} \qquad \text{(II.21)}$$

O clasificare a modurilor de mărunţire în funcţie de valorile parametrilor D, d şi n este redată în tabelul II.1.

Tabelul II.5. Tipuri de mărunţiri.

Mărunţire	D [mm]	d [mm]	n
Preliminară	1500 – 1600	500 – 25	3 – 6
Medie	150 – 6	25 – 1	6
Fină	6 – 0,5	0,5 – 0,1	12 - 15

II.3-1.2.
APARATURĂ ŞI PROCEDEE DE LUCRU

În general, transformarea unei probe mari într-o probă de mărime convenabilă pentru analiză cere mai întâi reducerea granulaţiei probei la o valoare relativ uniformă şi apoi reducerea masei probei. O mărime uniformă a particulelor se obţine trecând proba prin dispozitive adecvate pentru mărunţire (concasoare, pulverizatoare, mori, mojare etc.). În unele cazuri este necesară şi o sortare granulometrică (sitare) a materialului mărunţit.

Ustensile şi instalaţii utilizate la mărunţirea probelor solide:

- Mojare – din sticlă şi porţelan pentru materiale cu duritate mică, din oţel sau agat pentru cele cu duritate mai mare, acţionate manual [*figura II.8*] sau mecanic [*figura II.9-b*];
- Mori (cu bile sau bare – de porţelan, oţel, agat etc.; vibratoare, coloidale etc.) – pentru mărunţirea unor cantităţi mai mari de substanţă [*figura II.9-d*];
- Concasoare cu fălci de oţel sau giratorii [*figura II.9-c*];
- Dezintegratoare [*figura II.9-a*].

În funcţie de cerinţele analitice ale procedeului de lucru, se poate proceda şi la o mărunţire ultrasonică sau criogenică a probelor de lucru [*tabelul II.7*]. De obicei, alegerea procedeului şi aparaturii de mărunţire se realizează în funcţie de caracteristicile materialului analizat (obişnuit în funcţie de duritate [*tabelele II.6; 7*]; umiditate; stabilitatea chimico-structurală a componenţilor la solicitări mecanice etc.), cantitatea de material disponibilă şi anumite specificaţii ale procedeului analitic.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă proba este destinată analizei granulometrice, operaţiile de mărunţire se efectuează astfel încât proba să îşi păstreze caracteristicile granulometrice iniţiale. În acest caz este recomandat ca proba să fie supusă numai operaţiilor de omogenizare şi reducere. De obicei, heterogenitatea granulometrică implică şi o heterogenitate compoziţională. Acest fapt recomandă ca pentru analize să se utilizeze probe cu granulometrie identică (omogene din punct de vedere granulometric).

Pregătirea probelor solide pentru analize se efectuează de obicei în mai multe etape, după o strategie de lucru prestabilită. În cazul probelor de roci şi minereuri, pregătirea fizico-mecanică trebuie făcută în concordanţă cu caracterul mineralizaţiei, dimensiunile bucăţilor şi greutatea minimă până la care trebuie redusă proba. Reducerea granulometrică a acestor probe se realizează în trepte, materialul sfărâmat fiind trecut succesiv prin diferite aparate şi instalaţii până la gradul de mărunţire necesar [*figura III.10*]:

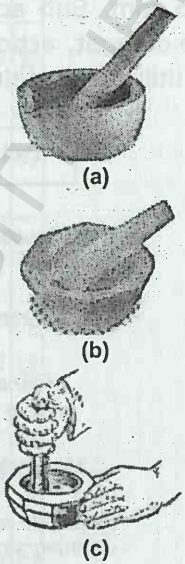


Figura II.8. Tipuri de mojare manuale (a – porţelan; b – agat) şi efectuarea operaţiei de mojarare (c).

• Reducerea până la dimensiuni de 30÷50 mm, când probele sunt în cantităţi relativ mari, se realizează în concasoare cu fălci. Sub aceste dimensiuni este indicat să se utilizeze granulatoare (concasoare de laborator) care pot realiza o mărunţire de până la 3÷5 mm.

• Măcinarea fină - se poate realiza cu diferite tipuri de mori în care pot fi mărunţite solide (minereuri, roci etc.) cu granulaţia de 6÷25 mm, până la o granulaţie de 0,2÷0,074 mm. Materialul măcinat în morile cu bile are o fineţe mare şi este foarte bine omogenizat.

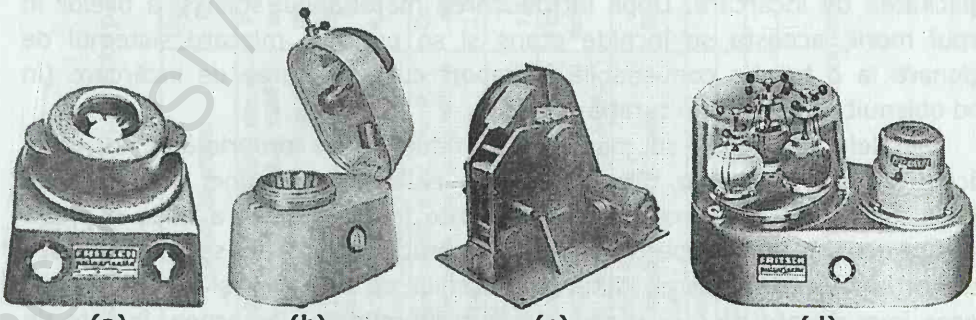


Figura II.9. Aparate utilizate la mărunţirea materialelor solide: (a) dezintegrator electromagnetic; (b) mojar mecanic; (c) concasor cu fălci de oţel; (d) moară cu bile.

Probele solide în cantităţi mici se mojarează în mojare de tipuri adecvate [*figura II.8*]. Iniţial, proba este mărunţită în alte aparate de mărunţire până la dimensiuni de 1÷2 mm, apoi se continuă mărunţirea în mojare de fier până la 0,1÷0,5 mm. Sub aceste dimensiuni probele de laborator sunt mărunţite în mojare de agat, acţionate manual sau mecanic [*figura II.9-b*]. În acelaşi scop se pot utiliza şi instalaţii de dezintegrare ultrasonică.

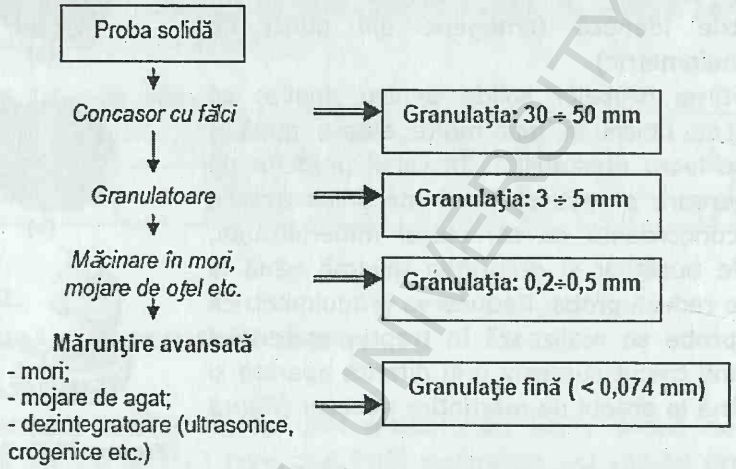


Figura II.10. Etapele principale de reducere granulometrică a probelor geologice (roci, minereuri).

Pentru pregătirea probelor de laborator, mai ales în laboratoarele uzinale, se utilizează cu rezultate bune mori cu discuri, cu ajutorul cărora se pot măcina materiale dure sau cu duritate medie, până la granulaţia de 0,10÷0,15 mm. Pentru probele cu duritate medie sau mică se folosesc mori având corpul şi elementele mobile (bare, bile etc.) confecţionate din porţelan. Dimensiunile morilor cu bile utilizate în laborator diferă în funcţie de capacitatea de încărcare. După introducerea materialului solid şi a bilelor în corpul morii, aceasta se închide etanş şi se pune în mişcare sistemul de acţionare la o turaţie convenabilă în raport cu capacitatea de încărcare (în mod obişnuit 65÷85 % din turaţia critică).

Metalele şi aliajele se mărunţesc, în funcţie de proprietăţile lor, prin măcinare, pilire, sfredelire, tăiere sau strunjire. Sfredelirea unei bare metalice trebuie făcută în toată masa ei şi în diferite locuri, pentru a avea o probă medie, deoarece la aproape toate metalele brute impurităţile se concentrează preferenţial în mijlocul barei. Piliturile şi aşchiile de sfredelire şi strunjire pot fi adesea impurificate de uleiuri sau săpunuri lubrefinate. De aceea, înainte de analiză, acestea trebuie spălate cu apă, alcool, eter şi apoi usucte.

Tabelul II.6. Echipamente pentru mărunţirea probelor solide [*J.A. Dean, 1995*].

Compoziţia probei	Duritatea, mohs	Dezintegrator	Concasor cu fălci	Moară vibrantă	Moară vibrantă rotativă	Moară centrifugală	Mojar cu pistil	Moară tăietoare	Mori cu bile	Mori ultrarapide
Bazalt, carburi, carborund, ciment clinker, corundum, diabaz, sticlă, granit, aliaje de fier, minereuri de fier, cuarţ	Foarte dure şi casante 6,5÷8,5	□	■	□	□	□	■	■	■	■
Fertilizatori artificiali, cenuşă, calcit, feldspat, hematit, magnetit, marmură, meteoriţi, zgură	Dure 4,5÷8,5	□	■	□	□	□	■	■	■	■
Baritină, bauxită, calcit, dolomit, gnaise, caolin, calcar, magnetit, pumice, roci	Duritate medie 2,5÷4,5	□	■	■	■	■	■	■	■	■
Grafit, gips, lignit dur, mice, săruri (halide), talc	Moi 1,5÷2,5	□	■	■	■	■	■	■	■	■
Carton, ceriale, furaje, peşte, alimente, fructe uscate, piele, hârtie, materiale vegetale, textile	Fibroase; celulozice	■	□	□	□	■	□	■	□	□
Materiale duroplastice şi termoplastice, răşini artificiale, cauciuc	Elastice	■	□	□	□	■	□	■	□	□
Mărimea maximă a probei, cm^3	-	< 500	< 300	< 300	< 300	10÷150	10÷150	< 10	< 10	10÷300
Mărimea particulelor iniţiale, mm	-	4÷80	< 150	< 20	< 20	< 10	< 8	< 6	< 6	< 8
Mărimea particulelor finale, µm	-	< 150	< 100	≅ 70	≅ 70	≅ 40	≅ 35	< 35	< 10	< 10

□ Nerecomandat; ■ Recomandat (după Brinkmann Instruments, Inc.).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.3-1.3.
PRECAUŢII LA EFECTUAREA OPERAŢIEI DE MĂRUNŢIRE

Operaţiile de mărunţire şi măcinare a probelor solide trebuie conduse cu foarte multă precauţie deoarece există riscuri majore de modificare a compoziţiei chimice, alterare sau contaminare a probelor[O.II-2]. Din acest motiv trebuie ca alegerea aparatelor pentru mărunţire şi / sau măcinare să fie concordantă cu caracteristicile materialelor studiate [*tabelele II.6-7*], iar reducerea granulometrică nu trebuie efectuată decât atât cât este necesar pentru a se asigura omogenitatea probelor şi condiţiile unui atac optim al reactivilor în etapa de solubilizare a acestora. Sursele potenţiale de erori se datorează în principal alegerii necorespunzătoare a aparaturii şi condiţiilor de lucru, diferenţelor dintre duritatea componenţilor probei şi gradul de mărunţire realizat.

O.II-2. Uneori, în laborator, operaţia de mărunţire a probelor de rocă se face mai întâi prin lovirea materialului solid cu un ciocan deasupra unei suprafeţe dure. În acest caz există riscuri foarte mari de impurificare şi pierderi de material. Pentru această operaţie este mai indicată utilizarea unui concasor mic cu fălci reglabile. Materialul rezultat se mărunţeşte mai departe în mojare mari de oţel. Apoi, substanţele mai puţin dure se mărunţesc în mojare de porţelan sau mori cu bile, iar substanţele cele mai dure (cazul celor mai mulţi silicaţi) se mărunţesc în mojare mici de oţel. Pentru produsele cu duritate intermediară (< 7) se pot utiliza mojarele de agat. Cantităţile de pulbere (material mărunţit) obţinute se amestecă şi se mărunţesc succesiv, luându-se cantităţi din ce în ce mai mici. Pulberea preparată pentru analiză trebuie să fie fină şi omogenă.

Influenţa aparaturii de lucru. În general, materialele din care sunt confecţionate aparatele utilizate pentru mărunţire trebuie să fie mai dure decât materialul ce urmează a fi prelucrat şi să nu contamineze proba. Practic, orice material utilizat la confecţionarea ustensilelor şi a componentelor active ale acestora poate contamina proba de lucru.

- Agatul – este mai dur ca oţelul şi inert din punct de vedere chimic, cu excepţia HF şi a fluorurilor. Nu este recomandată utilizarea ustensilelor din agat pentru mărunţirea materialelor dure şi în special a celor care conţin aluminiu sau în care conţinutul de silice este mic şi critic. Mojarele de agat sunt cele mai recomandate pentru materialele silicatice. Contaminarea probelor cu substanţe organice sau metale este neglijabilă. Contaminantul major este siliciul, acompaniat de Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, de obicei în urme.
- Alumina ceramică – este recomandată pentru probele foarte dure, în special când impurităţile din oţel şi carbură de wolfram sunt obiecţionale. Deoarece acest material este casant, nu este recomandată utilizarea lui în

cazul probelor la care mărunţirea necesită lovirea, abraziunea sau forfecarea (exemple - bucăţi de metal, lemn dur etc.). Contaminantul major este Al, acompaniat de Ca, Mg şi siliciu ca urme.

• Carbura de bor – fiind foarte casantă, este mai rar utilizată la confecţionarea ustensilelor sau a părţilor active ale aparatelor de mărunţire. În timpul utilizării carbura de bor se poate descompune în borat şi CO_2, care pot modifica în unele cazuri compoziţia probelor de lucru. Contaminanţii majori sunt borul şi carbura, alături de cantităţi minore de Al, Fe, siliciu şi posibil Ca.

• Oţelurile aliate – au o utilizare generală pentru confecţionarea ustensilelor şi a componentelor active ale aparatele de mărunţire. În general, au o inerţie chimică relativ ridicată, însă pot introduce în probe Ni şi posibil sulfură drept contaminanţi minori. Contaminantul principal este Fe, acompaniat de urme de C, Cr, Mg şi Si.

• Carbura de wolfram – are cea mai largă utilizare şi în acelaşi timp cea mai mare eficienţă. Măcinarea este rapidă şi contaminarea probelor este minimă. Contaminanţii principali sunt W, C şi Co, acompaniaţi de urme de Ta, Ti şi Nb. În cazul probelor de roci sau ceramici dure, nivelul contaminanţilor introduşi în probe este estimat la cca 1%, raportat la masa totală a probei.

• Zirconul – este dur şi foarte rezistent mecanic şi chimic, având o arie de utilizări şi o eficienţă similare carburii de wolfram. Contaminantul major este Zr, acompaniat de Mg şi Hf în urme.

Tabelul II.7. Proprietăţile suprafeţelor de mărunţire [*J.A. Dean, 1995*, cu modificări].

Materialul	Duritatea, mohs	Duritatea Knoop, $kg.mm^{-1}$	Densitatea, $g.cm^{-3}$
Agat	6	590	2,6*
Ceramică aluminiu	9	2100	3,9÷4,2*
Carbură de bor	9,5	2750	2,5
Porţelan dur	8	-	2,2÷2,5*
Carbură de siliciu	9,5	2480	3,2*
Oţel aliat	5,7	-	-
Carbură de wolfram	8,5	1600÷2050	14÷15
Zircon (97 %)	8,5	1160	> 5,9

*Dicţionarul Hütte (secţiunea D.39).

Efectul măcinării asupra conţinutului probelor. Conţinutul materialului solid şi implicit compoziţia chimică a acestuia se pot altera considerabil în timpul operaţiei de măcinare. Relativ frecvent a fost observată scăderea conţinutul de apă, în special când materialul solid supus măcinării conţine cristalohidraţi. De exemplu, prin măcinare conţinutul de apă al $CaSO_4.2H_2O$ se reduce de la 20 % până la 5 % [*P. Jeffery, 1983*]. Scăderea conţinutului de apă, uneori şi a conţinuturilor unor componenţi volatili, a fost

observată şi în cazul măcinării materialelor solide ce conţin incluziuni fluide (sau gazoase). Mărunţirea avansată determină spargerea incluziuni fluide din masa solidului, apa conţinută în acestea fiind expusă la evaporare.

Mai frecvente sunt cazurile în care procesele de măcinare sunt acompaniate de creşterea conţinuturilor unor componenţi ai materialului de lucru. Acest fenomen pare a avea un efect mai intens asupra compoziţiei probelor solide, comparativ cu fenomenul discutat anterior. Prin măcinare, solidele îşi măresc considerabil suprafaţa specifică şi reactivitatea superficială, astfel că acestea devin mult mai susceptibile la acţiunea agenţilor externi. De obicei, fenomenul se traduce prin adsorbţia apei şi / sau a unor componenţi gazoşi sau volatili din atmosferă.

Abraziunea suprafeţelor de măcinare. O eroare semnificativă poate fi introdusă în timpul măcinării probelor datorită uzurii mecanice şi abraziunii suprafeţelor de măcinare. Din acest motiv este recomandată utilizarea unor materiale cu duritate foarte mare la confecţionarea părţilor active ale aparatelor de mărunţire şi măcinare (oţelul înalt aliat; agatul sau carbura de bor). Însă, chiar şi în cazul acestor materiale, contaminarea probelor nu poate fi totdeauna total eliminată.

Alterarea compoziţiei probei. Există mai mulţi factori care pot cauza alterări apreciabile ale compoziţiei probei în timpul procesului de măcinare. Mai frecvente sunt:

- eliminarea apei sau / şi a unor componenţi volatili din probă; încălzirea locală a materialului solid în timpul măcinării favorizează acest fenomen;
- descompunerea termică a unor componenţi din probă cu stabilitate termică redusă – poate să apară în anumite circumstanţe datorită încălzirii materialului solid în timpul măcinării;
- adsorbţia apei şi / sau a unor componenţi gazoşi din atmosferă, fenomen care se manifestă mai ales în cazul probelor fin măcinate;
- reacţii de hidroliză sau oxidare la suprafaţa granulelor - care sunt posibile în cazul solidelor aduse la o granulaţie foarte mică şi lăsate mai mult timp în contact cu atmosfera;
- pierderi ale fracţiunilor foarte fine (praf) – sunt datorate faptului că în timpul măcinării, materialele cu duritate mai mică sunt transformate în particule mici mult mai rapid decât materialele cu duritate mai mare.

Aglomerarea particulelor. Fenomenul de aglomerare a granulelor apare în special la granulaţii mici şi se poate datora încălzirilor locale ale materialului supus măcinării, acumulării de sarcini electrostatice sau presiunii. Soluţiile practice pentru diminuarea intensităţii acestui fenomen:

- dacă aglomerarea este datorată materialului supus mărunţirii (exemple - cazul solurilor şi cimenturilor), înainte de măcinare proba se usucă foarte bine;

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• dacă particulele rămân în suspensie (cum se întâmplă frecvent la dispersarea şi mărunţirea mâlurilor sau a şlamurilor), înainte de începerea operaţiei se poate adăuga apă, alcool, freon sau alte lichide care nu produc modificări semnificative asupra compoziţiei probei, iar ulterior pot fi îndepărtate uşor;

• adăugarea de lubrefianţi adecvaţi (stearat de sodiu, săpun uscat sau detergenţi);

• adăugarea de agenţi antistatici (grafit sau lubrefianţi).

II.3-2. OMOGENIZAREA ŞI OBŢINEREA PROBELOR MEDII

În general, transformarea unei probe mari într-o probă de mărime convenabilă pentru analiză cere mai întâi reducerea granulaţiei probei la o valoare relativ uniformă şi apoi reducerea masei probei. O mărime uniformă a particulelor se obţine trecând proba prin dispozitive adecvate pentru mărunţire (concasoare, pulverizatoare, mori, mojare etc.). În unele cazuri este necesară şi o sortare granulometrică (sitare) a materialului mărunţit.

II.3-2.1. PRINCIPII GENERALE

După reducerea granulometrică, pentru obţinerea unei distribuţii uniforme a particulelor după mărime şi compoziţie, probele solide sunt supuse operaţiilor de omogenizare. Operaţia de omogenizare a probelor se poate realiza prin mai multe procedee, prin amestecare manuală sau mecanică.

După omogenizare, pentru a fi potrivită scopului urmărit, proba trebuie de cele mai multe ori redusă la o cantitate mai mică – *probă medie*. De obicei, tehnicile de obţinere a probelor medii sunt specifice, acestea alegându-se în funcţie de caracteristicile materialului de analizat (în special de granulaţia şi heterogenitatea acestuia).

Principial, trebuie ca proba medie să fie alcătuită dintr-un număr cât mai mare de „cantităţi" de substanţă luate din cât mai multe zone ale materialului de analizat, asigurându-se astfel reprezentativitatea acesteia. În *figura II.11* este prezentată o schemă generală de obţinere a unei probe medii reprezentative. Analiza probei medii trebuie să dea date care reprezintă compoziţia medie reală a întregii cantităţi de material luat în lucru. Dacă proba medie este greşit luată, rezultatele analizei făcute pe ea, deşi pot fi corecte,

sunt inutile. De aici rezultă şi importanţa deosebită pe care o are modul de obţinere a probei medii.

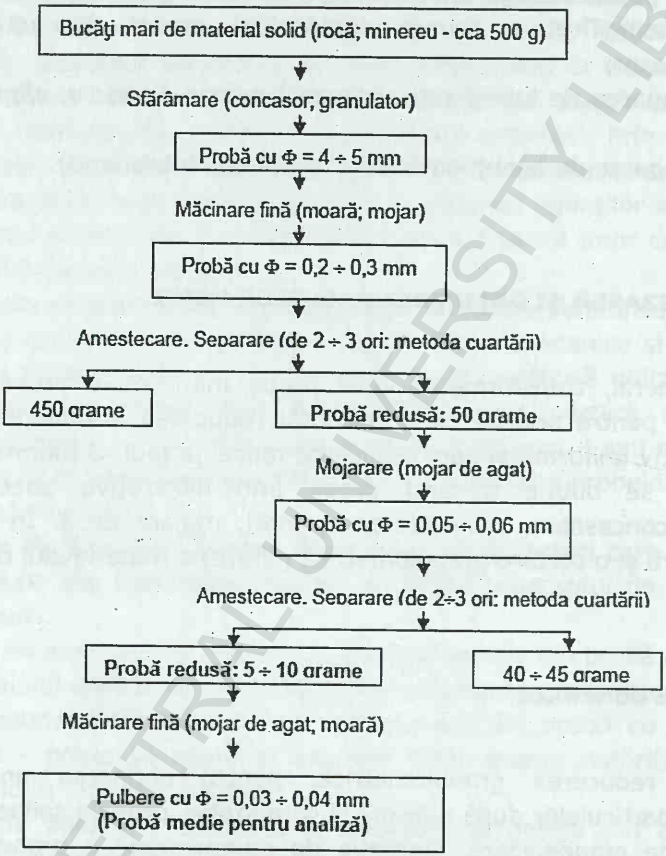


Figura II.11. Etapele generale de obţinere a probei medii reprezentative.

II.3-2.2. APARATURĂ ŞI PROCEDEE DE LUCRU

Procedee de omogenizare a probelor

• Probele mari – se omogenizează prin lopătare şi constă din mutarea materialului mărunţit, aflat sub forma unei grămezi, într-o nouă grămadă, prin luări succesive de material din diferite puncte ale grămezii, însă nu se vor lua două lopeţi de material din acelaşi loc. Operaţia se repetă de 2÷3 ori.

• Metoda inelului şi conului – este o metodă de omogenizare foarte frecvent utilizată la amestecarea unor cantităţi relativ mari de material cu o

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

granulaţie maximă de 50 mm. Proba se aşează pe o platformă netedă sub formă de inel [*figura II.12*], cu secţiune conică. Diametrul inelului este dublul diametrului bazei conului care se formează în interiorul acestuia prin aruncarea materialului, luat în porţiuni mici cu lopata, din partea exterioară a inelului. După formarea conului, materialul rămas se strânge cu grijă şi se toarnă în vârful acestuia. Cu ajutorul unei plăci din lemn sau material plastic, care se introduce prin vârful conului după un plan diametral, printr-o mişcare de rotire în jurul axei conului, se formează un trunchi de con, din care se reformează inelul iniţial [*figura II.12*]. Operaţia se repetă de 2÷3 ori până când omogenizarea se poate considera satisfăcătoare.

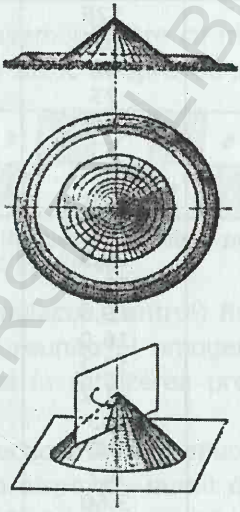


Figura II.12. Omogenizarea probei prin metoda inelului şi conului.

• Metoda rostogolirii – se aplică de obicei pentru omogenizarea unor cantităţi de material de cca 20÷25 kg. Materialul mărunţit se întinde pe o pânză curată (sau o prelată) şi apoi se ridică alternativ colţurile acesteia. După ridicarea celor patru colţuri ale pânzei, materialul se reîntinde şi se repetă operaţia de 4÷5 ori.

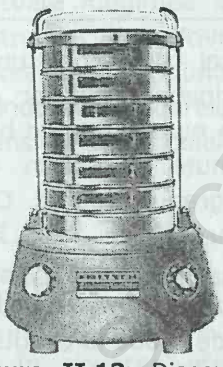


Figura II.13. Dispozitiv automat pentru sitare (cernere).

• Omogenizarea prin sitare – se aplică de obicei pentru probe fin mărunţite şi în cantitate mică. Metoda este recomandată în special pentru probele destinate analizelor chimice. Operaţia se efectuează prin cernerea pe site ale căror ochiuri au diametrul de două ori mai mare decât al celor mai mari granule din probă [*figura II.13*; *tabelul II.8*]. Prin repetarea cernerii se poate realiza o omogenizare foarte bună.

La realizarea omogenizării probelor mărunţite prin cernere, tipul materialului din care sunt confecţionate sitele, dimensiunile şi numărul ochiurilor (per cm^2) se aleg în funcţie de natura probei şi de scopul urmărit, astfel încât să se evite impurificarea probelor cu particule din materialul din care sunt confecţionate sitele şi să se realizeze gradul de omogenizare dorit. Refuzul sitelor se mărunţeşte şi se cerne din nou. Dacă rămâne un rest care nu se mai poate pulveriza (cazul probelor cu grad ridicat de heterogenitate), atunci se va efectua separat analiza fracţiunilor fine şi a celor grosiere.

Tabelul II.8. Seriile de site standard în SUA [*J.A. Dean, 1995*].

Nr. sită	Mărimea ochiurilor		Nr. sită	Mărimea ochiurilor	
	mm	inch		mm	inch
	125	5,00	10	2,00	0,0787
	106	4,24	12	1,70	0,0661
	90	3,50	14	1,40	0,0555
	75	3,00	16	1,18	0,0469
	63	2,50	18	1,00	0,0394
	53	2,12	20	0,850	0,0331
	45	1,75	25	0,710	0,0278
	37,5	1,50	30	0,600	0,0234
	31,5	1,25	35	0,500	0,0197
	26,5	1,06	40	0,425	0,0165
	22,4	0,875	45	0,355	0,0139
	19,0	0,75	50	0,300	0,0117
	16,0	0,625	60	0,250	0,0098
	13,2	0,530	70	0,212	0,0083
	11,2	0,438	80	0,180	0,0070
	9,5	0,375	100	0,150	0,0059
	8,0	0,312	120	0,125	0,0049
	6,7	0,265	140	0,106	0,0041
3.5	5,60	0,223	170	0,090	0,0035
4	4,75	0,187	200	0,075	0,0029
5	4,00	0,157	230	0,063	0,0025
6	3,35	0,132	270	0,053	0,0021
7	2,80	0,111	325	0,045	0,0017
8	2,36	0,0937	400	0,038	0,0015

După *ASTM Specification E.11-81 / ISO 565*. Numărul sitei reprezintă numărul aproximativ de ochiuri pe inch liniar.

• Omogenizarea mecanică – se realizează de obicei cu ajutorul unor mori cu bile în cazul probelor în cantitate mică destinate analizelor de laborator. Proba mărunţită se încarcă într-o moară cu un număr mic de bile (din porţelan sau oţel) şi se amestecă 10÷15 minute. Simultan cu omogenizarea, proba poate suferi şi o uşoară reducere granulometrică. Din care motiv aceasta nu poate fi utilizată la analiza granulometrică.

Metodele uzuale de reducere a probelor:

• Metoda cuartării (sferturilor) – este o metodă simplă care nu necesită o aparatură specială şi se poate aplica practic pe orice tip de probă în cantităţi variind de la câteva grame până la 50 tone. În cazul probelor mari, metoda prezintă o serie de inconveniente, ceea ce îi reduce eficienţa şi aplicabilitatea. Deşi nu este suficient de exactă, metoda cuartării este printre cele mai utilizate metode în practica analitică.

Materialul omogenizat este strâns (adunat) sub forma unui con. Cu ajutorul unei plăci de lemn (sau alt material) se turteşte vârful conului şi se dă materialului o formă de disc cu grosime uniformă. Se împarte apoi discul, prin două diametre perpendiculare, în patru sferturi, din care se reţin două

sferturi opuse care vor constitui proba redusă. Dacă proba rămasă este în cantitate prea mare, se omogenizează din nou şi se continuă reducerea după acelaşi procedeu până la greutatea necesară.

• Metoda împărţirii în pătrate - principial este asemănătoare cu metoda cuartării. Materialul omogenizat este aşezat într-un strat subţire de formă dreptunghiulară şi se împarte în două şiruri de pătrate (20÷30 pătrate) din care se elimină alternativ câte unul [*figura II.14*]. Dacă este nevoie de o probă mai mică, nu se mai procedează la împărţirea în pătrate, ci se scoate aproximativ din mijlocul (centrul) fiecărui pătrat câte o cantitatea mică de material. Probele reunite şi omogenizate constituie proba redusă. Metoda se aplică în special la reducerea probelor pentru analize.

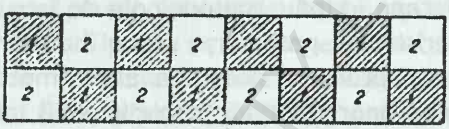


Figura II.14. Reducerea probei prin metoda împărţirii în pătrate.

• Metoda cu divizoare - este o metodă perfecţionată de reducere a materialelor solide uscate. Operaţia se execută cu un dispozitiv numit divizor ce conţine un număr par de jgheaburi. Acestea sunt distribuite astfel încât jgheaburile vecine se descarcă în părţi diametral opuse, în două cutii de colectare plasate lateral. Diametrul celor mai mari particule ale materialului mărunţit şi omogenizat trebuie să fie jumătate din diametrul jgheabului.

Proba care trebuie redusă se introduce uniform în pâlnia dispozitivului (pe toată lungimea lui) cu ajutorul unui recipient paralelipipedic. Datorită construcţiei dispozitivului, materialul se împarte în două părţi egale. Dintre acestea, una se elimină iar cealaltă se păstrează ca atare sau se reduce în continuare. Divizoarele sunt de mărimi diferite şi se folosesc în concordanţă cu dimensiunile particulelor şi greutatea materialului care trebuie redus.

II.3-3.
PREGĂTIREA PROBELOR PENTRU ANALIZE FIZICO-CHIMICE

În vederea efectuării analizelor fizicio-chimice, pregătirea probelor necesită o serie de operaţii care au rolul de a aduce probele în forme compatibile cu metodele de studiu utilizate. În prima etapă a pregătirii probelor, prin mărunţire, măcinare, omogenizare şi reducere, acestea sunt aduse la granulometria şi greutatea potrivită. Dacă probele sunt destinate studiilor microscopice, analizelor granulometrice sau unor încercări fizico-mecanice, operaţiile de pregătire trebuie efectuate astfel încât probele să îşi păstreze caracteristicile granulometrice, textura şi structura iniţiale.

II.3-3.1.
PRINCIPII GENERALE

Pregătirea probelor pentru analize de laborator se efectuează în mai multe etape, după o metodologie de lucru prestabilită, concordant cu natura şi caracteristicile probelor, scopul urmărit şi disponibilităţile tehnice. La trimiterea probelor pentru analize, metodologia aplicată trebuie să asigure obţinerea unor rezultate corecte şi să înlăture orice posibilitate de eroare în modul de efectuare a analizelor.

La aproape orice tip de analize, exactitatea şi reproductibilitatea rezultatelor sunt determinate de natura şi cantitatea de substanţă disponibilă şi de modul cum a fost pregătită proba medie din materialul iniţial. De acestea depinde şi mărimea probei cântărite. Pentru substanţele pure (comune în laborator) cu o compoziţie relativ simplă (săruri, aliaje simple, sulfuri, arseniuri etc.), adică pentru cazurile când elementele componente sunt prezente în cantitate importantă, probele cântărite vor fi de 0,1÷0,2 g. Cantitatea luată ca probă pentru analiză depinde şi de forma de dozare a analitului[E.II-6]. Pentru sărurile cu un conţinut mare de apă (exemplu: $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) sau pentru sărurile bogate în oxigen (exemple: silicaţii şi aluminosilicaţii), probele luate în lucru sunt de 0,3÷0,4 g.

E.II-6. Dozarea cuprului sub formă de CuO şi sub formă de $[CuPy_2](SCN)_2$. În primul caz greutatea cuprului este cu puţin mai mică decât greutatea CuO, iar în al doilea caz cuprul este de cca 5 ori mai uşor decât complexul (Py – piridină). Din acest motiv, din substanţa de analizat ce conţine cupru se cântăreşte o cantitate mai mare pentru primul caz.

În general, cu cât probele luate pentru analiză vor fi mai mari, cu atât erorile de cântărire şi pierderilor inevitabile datorate dizolvării sau spălării precipitatelor vor avea o influenţă mai mică asupra rezultatelor. Însă, în acest caz, analiza necesită mai mult timp, iar unele operaţii din procedeul de lucru devin greoaie şi anevoioase (spălarea precipitatelor voluminoase, aducerea la masă constantă a precipitatelor calcinate etc.).

În analizele tehnice se obişnuieşte să se ia fiecare probă în greutate de 1 gram pentru a uşura efectuarea calculelor şi compararea rezultatelor. Trebuie menţionat totuşi că este mai uşor să se raporteze prin calcul la 100 decât să se cântărească exact 1 gram de substanţă, indiferent dacă proba este ceva mai mare sau ceva mai mică. De obicei, cantitatea de probă cântărită este cu atât mai mare cu cât concentraţia analitului în probă este mai mică – de exemplu: când elementul de dozat se găseşte într-o cantitate < 0,5 % sau în jur de 0,1 %, atunci în mod obişnuit se ia în lucru o cantitate de probă de 5 grame, sau mai mult.

Ca reguli cu caracter general se recomandă următoarele:

• Probele sunt trimise la analize, sau păstrate în laborator, în ambalaje curate, luându-se toate precauţiile necesare pentru a se evita contaminarea, pierderea sau deteriorarea probelor. Pentru stocarea probelor, se pot utiliza după caz recipiente din sticlă, materiale plastice, metal, prevăzute cu sisteme de închidere etanşe, sau pungi din material plastic, materiale textile sau hârtie cerată. Tipul recipientului în care va fi stocată proba se va alege în funcţie de natura probei. Pe fiecare recipient vor fi înscrise datele necesare pentru identificarea probelor: numărul probei (sau simbolul utilizat), proveniența (date sintetice privind locaţia probei), data prelevării şi numele persoanei care a făcut prelevarea etc.

• Prima probă medie obţinută nu se introduce direct în analiză, aceasta este mojarată, omogenizată şi din materialul obţinut se ia o nouă probă medie. Se obţin succesiv un anumit număr de probe medii, până când ultima probă medie are aproximativ 25 g. Din aceasta se va lua cantitatea de probă necesară analizei. Această cantitate este funcţie de eroarea admisă în analiză, de conţinutul procentual aproximativ al componentului analizat, granulometria materialului etc.

• În general, probele pentru analize fizico-chimice trebuie să aibă o granulaţie < 1 mm (obişnuit 0,2÷0,5 mm), în cantităţi variind între 0,2÷2 kg. Prelucrarea acestora în vederea efectuării analizelor se face după scheme de lucru prestabilite, concordant cu caracteristicile probei, scopul urmărit şi metodele de analiză ce vor fi aplicate.

• După efectuarea analizelor, probele se păstrează în laborator, în condiţii adecvate, pentru a le feri de contaminări şi alterări, timp de 6 luni.

II.3-3.2.
PREGĂTIREA PROBELOR DE ROCĂ

De obicei, pregătirea probelor de rocă pentru analize începe printr-o examinare a întregii cantităţi de material prelevat şi selectarea cantităţilor necesare pentru analize fizico-chimice, mineralogico-petrografice etc. Este indicat să se preleveze mai întâi cantităţile necesare pentru studiile mineralogico-petrografice şi pentru probele martor. În cazul rocilor macrogranulare şi a celor porfiritice, va fi necesară o probă de minim 10 kg de material pentru analiza chimică şi proporţional mai redusă pentru rocile cu granulaţie fină şi uniformă.

• **Pregătirea pentru analize a silicaţilor din roci magmatice şi a rocilor carbonatice** [*P. Jeffery, 1983*]. Pentru rocile friabile procedeul de

pregătire este relativ mai simplu. De exemplu, sedimentele neconsolidate sunt introduse, de regulă, direct într-un mojar de agat în care se realizează mărunţirea lor. Pentru toate celelalte tipuri de roci, mai întâi probele sunt trecute printr-un concasor cu fălci reglabile de laborator. Materialul rezultat se cerne, iar refuzul de pe sită este reintrodus în concasor. În acest mod întreaga cantitate de probă este mărunţită până ce trece prin sita de 5 mesh [*tabelul II.8*]. Materialul este apoi sortat prin sitare, până se obţine o cantitate de cca 500 grame, care se cerne prin sita de 10 mesh. Refuzul este reintrodus în concasor, mărunţit şi apoi cernut până când rămâne o cantitate de 75÷100 grame. Ulterior aceasta se macină şi constituie proba pentru analiză. Măcinarea se face de obicei în mojare de agat, succesiv pe cantităţi mici de material. Materialul mojarat se cerne prin sita de 100 mesh. Refuzul este mojarat mai departe până la trecerea integrală prin sită. Probele obţinute prin măcinare în mojare mecanice de agat sunt relativ omogene din punct de vedere granulometric, în sensul că fracţiunile granulometrice fine sunt într-o cantitate semnificativă.

După terminarea mojarării, materialul se transferă într-un recipient din sticlă suficient de mare (obişnuit de 200÷250 mL) în care se amestecă foarte bine prin scuturare şi rostogolire. În final materialul se transferă într-un recipient cu capacitate mai mică care se etichetează notându-se datele necesare pentru identificarea probei: locul de prelevare, numărul de serie şi o serie de referinţe din caietul de laborator. În caietul de laborator trebuie făcute o serie de însemnări cu privire la procedeele de prelevare (constituire a probei), mărunţire şi cernere, masa materialului preparat, data preparării etc.

Nu este recomandată utilizarea metodei conurilor şi cuartării pentru prelevare în scopul analizei chimice a unei cantităţi mici de material colectat. Se pot utiliza în acest scop divizoare de mărimi adecvate sau un dispozitiv centrifugal.

- **Precauţii privind contaminarea probelor** [*P. Jeffery, 1983*]. Mojarul cu pistil favorizează deseori contaminarea. În general, introducerea de materiale străine poate avea loc în toate stadiile de preparare a probei. Dacă probele primite spre analiză au fost etichetate necorespunzător (lipirea de etichete sau inscripţionarea cu marker direct pe eşantion), acestea se vor curăţa (de obicei prin răzuire sau polizare) înainte ca eşantionul să fie introdus la mărunţire.

Concasorul cu fălci trebuie curăţat cu grijă înainte de începerea operaţiei de mărunţire a probei. În condiţiile în care fălcile concasorului sunt confecţionate din oţel moale, de pe feţele acestuia se pot desprinde fragmente mici care pot genera erori apreciabile la determinarea fierului feros. Reducerea cantităţii de fier introdusă în probă se poate realiza prin utilizarea unor fălci pentru concasor confecţionate din oţel-mangan. În acest caz există

riscul contaminării probei cu alte elemente (Mn, Cr etc.). Utilizarea unor fălci de oţel pentru concasor pentru mărunţirea probei, urmată de extragerea particulelor de fier cu un magnet nu este recomandată. Există riscul ca magnetul să extragă din probă şi fragmentele de minerale feromagnetice (pirotina, magnetitul, ilmenitul etc.). Prin acest procedeu rezultatele analizei unei probe (exemplu – carbonatit) nu vor reflecta compoziţia reală a rocii.

Contaminarea probei cu diferite elemente (în special metale) se poate realiza şi în timpul cernerii materialului mărunţit. Utilizarea unei pânze de sită din nylon, montată pe un cadru inelar confecţionat din material plastic, reduce riscul contaminării în timpul operaţiei de cernere a materialului mărunţit. De asemenea, operaţia de cernere se va face astfel încât să se producă o cantitate cât mai redusă de praf (pentru a se evita pierderile).

La efectuarea analizelor pe probe de roci sau minereuri diferite, este recomandat ca pentru fiecare dintre acestea să se rezerve câte un mojar. Aceasta deoarece, după mărunţirea unui minereu metalifer, în mojar vor rămâne urme din acest material, oricât de bine ar fi curăţat sau spălat. Aceste urme pot contamina proba următoare care va fi mărunţită cu acel mojar.

Introducerea de materiale străine nu este singura modificare la care sunt expuse probele de rocă în timpul măcinării. Probele pot pierde din apa pe care o conţin (în unele cazuri pot prelua însă şi cantităţi suplimentare de apă) sau unii componenţi volatili. De asemenea, Fe(II) şi sulful pot fi parţial oxidate. Aceste efecte sunt amplificate prin măcinarea excesivă a probei. Este recomandat ca rocile silicatice să fie mărunţite numai până la granulaţia de trecere prin sita de 70 mesh. Astfel se reduc modificările produse prin oxidare, însă apar dificultăţi la dezagregarea probelor. O serie de cercetători recomandă măcinarea rocilor silicatice în mojar de agat timp de 10÷20 minute prin umezirea continuă a materialului cu acetonă.

• **Probele pentru determinarea elementelor urme** [*P. Jeffery, 1983*]. O metodă de fragmentare a rocilor silicatice prin care să se evite în mare măsură contaminarea prin mărunţire şi măcinare constă în: eşantionul se fragmentează în bucăţi de 2÷3 cm, se încălzeşte la cca 600°C şi se răceşte brusc prin introducere în apă rece. Prin acest procedeu se pot aduce relativ uşor sub formă de pulbere rocile granitice. Alte roci silicatice (exemplu – sienitele) devin fragile şi pot fi ulterior măcinate în mojare obişnuite. O serie de silicaţi necesită repetarea acestui tratament. Probele de rocă preparate în acest mod nu vor fi utilizate pentru determinarea conţinutului de apă, CO_2, sulf, Fe(II) şi, de preferinţă, nici pentru determinarea componenţilor majori. Rezultate mai bune se pot obţine dacă eşantioanele de rocă, sfărâmate în prealabil, sunt imersate în azot sau aer lichid. Gradul de fineţe al pulberilor obţinute prin acest procedeu este foarte ridicat, iar posibilităţile de contaminare substanţial mai reduse.

II.3-3.3.
PREGĂTIREA PROBELOR DE MINEREU

În cazul probelor de minereu, pregătirea probelor pentru analize de laborator se realizează după o metodologie de lucru prestabilită, concordant cu caracterul mineralizaţiei, dimensiunile bucăţilor, greutatea minimă până la care trebuie redusă proba (specificată de obicei în tabele sau calculată pe baza unor relaţii empirice) şi granulaţia la care trebuie aduse probele în funcţie de destinaţie.

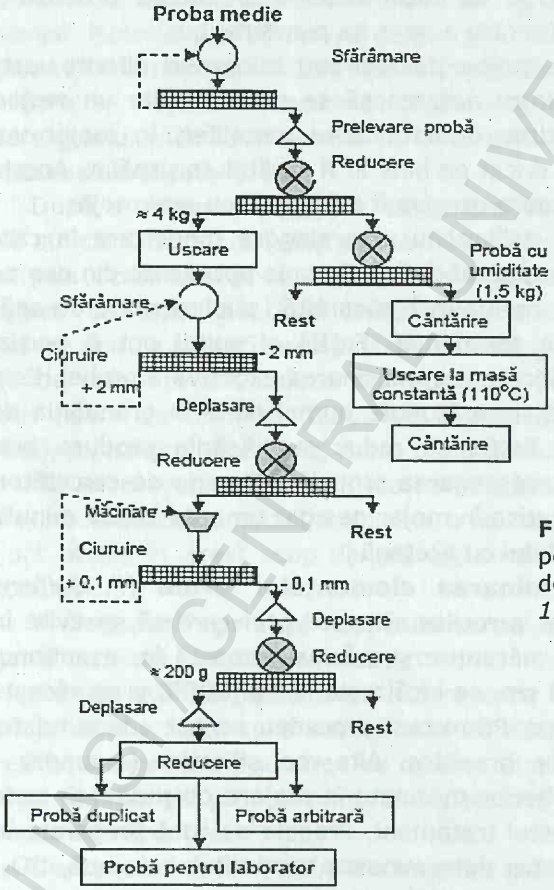


Figura II.15. Schemă uzuală pentru pregătirea probelor grosiere de minereu [*A. Demetrescu et al., 1966*].

În *figura II.15* este prezentată o schemă uzuală pentru pregătirea probelor grosiere de minereu. Proba pregătită conform acestei scheme este redusă printr-o metodă adecvată până la 20÷30 g, se mojarează şi se aduce într-o fiolă de cântărire de capacitate corespunzătoare. Probele de minereuri

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

neferoase se mojarează în mojare de oţel de la 3÷5 mm până la 0,2÷0,5 mm. Pentru măcinarea fină a minereurilor feroase este indicată utilizarea unor mori cu discuri. Mojararea sau măcinarea sunt urmate de sitarea materialului mărunţit, refuzul fiind mărunţit din nou până la trecerea totală prin site. După 2÷3 sitări ale întregii cantităţi de material mojarat, se procedează la reducerea probei [*A. Demetrescu et al., 1966*].

Proba redusă este mojarată în mojar de agat până se obţine o pulbere foarte fină (de obicei corespunzătoare sitei de 0,060 mm). Dacă analiza se efectuează pe materialul uscat, proba medie obţinută se introduce într-o fiolă de cântărire şi se usucă în etuvă la 105÷110°C (timp de 1,5÷2 ore) până la masă constantă. După uscare, proba se păstrează în exicator cu un agent de uscare adecvat (obişnuit $CaCl_2$ sau silicagel) până după terminarea analizelor [*A. Demetrescu et al., 1966*].

II.3-3.4. PREGĂTIREA PROBELOR DE SOL

Probele de sol în structură naturală pot fi analizate imediat după recoltare. Probele de sol în structură modificată necesită o pregătire preliminară, care constă, în majoritatea cazurilor (cu excepţia determinărilor ce trebuie făcute pe probe de sol proaspete), din următoarea succesiune de operaţii: uscare, mărunţire, cernere, omogenizare, reducerea probei şi conservarea.

• **Analiza solului pe probe proaspete, la umiditatea din câmp.** La determinarea proprietăţilor solului care suferă modificări prin uscare, probele se supun imediat analizelor, la umiditatea din câmp (cca 10÷15 %), fără altă prelucrare decât trecerea prin sita de 2 mm, după o prealabilă omogenizare. Dacă solul este prea umed şi nu se poate cerne sau omogeniza (având consistenţă plastică), se recomandă ca analizele să fie efectuate pe câteva probe paralele. În această categorie intră următoarele analize: fierul schimbabil, activitatea ionilor de hidrogen, potasiul schimbabil, fosforul extractibil cu acizi diluaţi, azotul sub formă de nitrit, azotul amoniacal, manganul uşor solubil, majoritatea analizelor microbiologice [*Gr. Obrejanu et al., 1964*].

• **Raportarea rezultatelor analizei la sol uscat.** Probele de sol care se pot analiza într-un interval de timp mai lung trebuie mai întâi uscate. Probele de sol se usucă la temperatura obişnuită (25÷30°C) şi la umiditate normală (cca 3÷5 zile). Pentru uscarea rapidă a probelor de sol nu există deocamdată metode unanim acceptate. Principalul impediment în elaborarea

unor astfel de metode îl constituie faptul că nu se cunoaşte suficient de bine efectul uscării asupra cantităţii de elemente nutritive (microelemente) extrase prin diferite procedee [*Gr. Obrejanu et al., 1964*]. Unii cercetători consideră temperatura de 35°C ca limită maximă pentru uscarea probelor de sol. La temperaturi mai mari încep să se manifeste o serie de efecte secundare. Alţi cercetători admit chiar o depăşire a temperaturii de 70°C. Părerea generală a specialiştilor din domeniul pedologiei este că temperatura de uscare a solului nu trebuie să depăşească 30÷40°C [*Gr. Obrejanu et al., 1964*].

De obicei, rezultatele analizelor de sol se raportează la solul uscat la 105°C, ceea ce permite compararea rezultatelor analitice obţinute pe diferite tipuri de sol. Pentru recalcularea la sol uscat la 105°C a rezultatelor analitice obţinute pe probe uscate la aer sau pe probe proaspete (cu umiditatea lor din câmp), este necesară determinarea umidităţii solurilor utilizate la fiecare analiză. Deoarece cantitatea de apă reţinută în sol variază în timp (funcţie de temperatură şi umiditate), este indicat ca determinarea umidităţii să se facă simultan cu efectuarea analizelor. Recalcularea rezultatelor analitice, pentru probe de sol uscat la 105°C, se poate realiza cu relaţia:

$$X' = X.\left(\frac{100+u}{100}\right) \qquad \text{(II.22)}$$

în care: X' – rezultatul analitic recalculat pentru sol uscat la 105°C; X – rezultatul analitic obţinut la proba uscată la aer (sau la proba de sol cu umiditatea de câmp); u – umiditatea (% faţă de solul uscat la 105°C).

• **Mărunţirea şi omogenizarea probelor de sol**. Înainte de mărunţire se îndepărtează din sol resturile vegetale şi materialele străine (artefacte). După o prealabilă omogenizare a probelor de sol, se iau subprobe pentru analizele care cer precauţii speciale la pregătire: structura, compoziţia granulometrică, humusul, azotul total, microelementele, analiza globală. Pregătirea probelor în aceste cazuri este specificată în metodologiile de analiză pentru fiecare caz în parte. Mărunţirea solului se realizează cel mai des cu ajutorul morilor sau mojarelor din porţelan sau sticlă. La utilizarea morilor se realizează o mai bună omogenizare a solului, iar dacă acestea sunt prevăzute cu site, se obţine şi o sortare a solului în particule de anumite dimensiuni, în funcţie de caracteristicile sitelor. La utilizarea mojarelor, după mojarare solul se trece prin site. Operaţia se repetă de mai multe ori până pe site nu mai rămân particule divizibile, ci numai scheletul solului [*Gr. Obrejanu et al., 1964*].

Pentru analizele fizico-chimice curente, unii cercetători recomandă utilizarea solului trecut prin sita de 2 mm. În cazul determinării compoziţiei granulometrice cu separarea granulelor între 2÷0,2 mm, este obligatorie utilizarea solului cernut prin sita de 2 mm. Materialul grosier care rămâne pe

sită este eliminat şi nu este necesar să se facă vreo corecţie a rezultatelor dacă greutatea lui reprezintă < 1 % în cazul analizelor curente. Fracţiunea grosieră se calculează în % prin raportarea greutăţii materialului grosier cu granulaţia mai mare de 2 mm la aceea a materialului total, uscat la aer.

O serie de cercetători consideră necesară luarea în analiză (la obţinerea probelor medii) şi a fracţiunilor grosiere ale probelor de sol (> 2 mm). În practica pedogeochimică obişnuită, aceste fracţiuni granulometrice sunt examinate exclusiv pentru a vedea dacă nu sunt constituite din concreţiuni, neoformaţii sau agregate structurale foarte stabile. Granulele primare şi concreţiunile sunt păstrate intacte dacă prezintă interes pentru cercetare, iar granulele secundare sunt mărunţite, trecute prin site şi adăugate materialului deja sortat [*Gr. Obrejanu et al., 1964*].

• **Omogenizarea şi reducerea probelor de sol**. În cursul operaţiilor de pregătire a probelor de sol se realizează şi o omogenizare a materialului. Pentru o omogenizare completă se poate aplica metoda rostogolirii, de 4÷5 ori, cu întreaga cantitate de probă. Dacă proba de sol este prea mare, este necesară reducerea ei, frecvent utilizate fiind metoda inelului şi conului, respectiv metoda împărţirii în pătrate.

II.3-4. SOLUBILIZAREA PROBELOR

Majoritatea metodelor de analiză reclamă utilizarea probelor sub formă de soluţii, ceea ce impune ca etapă în pregătirea pentru analiză solubilizarea probelor. Alegerea metodei şi agenţilor de solubilizare optimi condiţionează în mare măsură rapiditatea şi corectitudinea analizelor. Solubilizarea probei nu este totdeauna necesară deoarece există metode de analiză în care proba se utilizează în stare solidă (exemple: analiza prin difracţie cu raze X, analiza spectrală în infraroşu, analiza spectrografică cu excitare în arc electric etc.).

II.3-4.1. ASPECTE GENERALE

Metode uzuale de solubilizare:

• dizolvarea şi dezagregarea pe cale umedă – se poate realiza prin tratare cu soluţii de acizi sau baze, la presiune normal sau sub presiune;

• dezagregarea pe cale uscată - se realizează prin topirea probei cu fondanţi.

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În funcţie de natura probei şi de scopul urmărit se poate recurge după caz la sonicarea probei, solubilizarea parţială a anumitor componenţi din probă, solubilizări selective cu agenţi chelatizanţi şi / sau schimbători de ioni.

Metodele obişnuite de solubilizare a materialelor solide constau în dizolvarea acestora în acizi (uneori şi în hidroxizi). În cazul materialelor mai greu solubile se utilizează amestecuri de acizi, iar pentru solubilizarea unor reziduuri sau materiale insolubile în acizi se utilizează metode de dezagregare pe cale uscată (topire cu diferiţi fondanţi). În unele cazuri se poate opta pentru o dezagregare combinată a probelor, efectuându-se mai întâi solubilizarea pe cale umedă, urmată de dezagregarea pe cale uscată. Alegerea metodei şi a agentului de solubilizare depinde în principal de:

- caracteristicile fizico-chimice ale materialului (complexitatea compoziţiei, solubilitatea componenţilor în diferite soluţii etc.),
- scopul în care se realizează dezagregarea (exemplu: aducerea în soluţie sau îndepărtarea anumitor componenţi) etc.

Dacă există informaţii suficiente despre natura şi caracteristicile probei de analizat, atunci, pe baza recomandărilor generale şi a datelor existente în literatură, se alege o metodă convenabilă pentru solubilizare. Dacă informaţiile despre probă sunt insuficiente, atunci se recomandă testarea preliminară a solubilităţii acesteia. Acest lucru se realizează cu anumiţi reactivi într-o ordine determinată. În cazul compuşilor anorganici testarea solubilităţii se face de obicei în următoarea ordine: (**i**) în apă; (**ii**) HCl diluat (2 N), la rece şi la cald; (**iii**) HCl concentrat (37,2 %; ρ = 1,19 g/cm^3), la rece şi la cald; (**iv**) HNO_3 diluat (2 N), la rece şi la cald; (**v**) HNO_3 concentrat (68,8 %; ρ = 1,42 g/cm^3), la rece şi la cald; (**vi**) apă regală (3 părţi HCl concentrat + 1 parte HNO_3 concentrat); (**vii**) topire cu fondanţi uzuali. În cazul compuşilor organici, procedura este oarecum diferită. În urma unor astfel de teste preliminare se poate alege şi pentru probele insuficient cunoscute procedeul optim de solubilizare.

Dacă proba este solubilă în apă, solubilizarea acesteia nu ridică probleme deosebite. În unele cazuri, la dizolvarea în apă pot avea loc procese de hidroliză cu formarea unor compuşi mai greu solubili. Pentru cazul compuşilor anorganici uzuali aceste aspecte sunt bine cunoscute, astfel că pentru rezolvarea problemei respective se poate găsi o metodă adecvată într-un timp scurt. În cazul compuşilor organici solubilizarea se realizează în mod obişnuit în solvenţi organici, amestecuri de solvenţi sau amestecuri de solvenţi organici şi apă.

În cazul probelor geologice, care conţin aproape totdeauna atât componenţi de natură organică, cât şi componenţi de natură anorganică, etapa de solubilizare nu mai poate fi urmărită într-o manieră simplă prin solubilitatea sărurilor în anumiţi solvenţi. De obicei, în astfel de cazuri se

procedează la o fracţionarea a probei respective printr-o metodă adecvată, urmată de solubilizarea şi analiza separată a componenţilor organici şi a componenţilor anorganici prin procedee specifice.

O.II-3.
• Toţi dizolvanţii utilizaţi ca şi reactivii trebuie să fie de cea mai mare puritate. De asemenea, la solubilizarea probelor trebuie să se ţină cont şi de comportarea faţă de reactivi a materialelor din care sunt confecţionate vasele sau creuzetele în care se realizează operaţia.
• Se va evita utilizarea unor cantităţi mari de reactivi, aceştia luându-se în exces mic. Utilizarea unor cantităţi mari de reactivi la solubilizare determină o serie de dificultăţi la efectuarea operaţiei şi impun utilizarea unor cantităţi mari din alţi reactivi la efectuarea analizelor ulterioare. De exemplu - la neutralizări se formează cantităţi mari de săruri care îngreunează operaţiile (spălare, diluare etc.), necesită vase cu capacitate mai mare, măresc durata efectuării operaţiilor de evaporare sau chiar pot duce la rezultate eronate.
• Dizolvarea substanţelor se realizează de obicei în vasul în care se va trata mai departe soluţia. Dacă prin dizolvare se dezvoltă gaze, atunci vasul se va acoperi cu o sticlă de ceas, pentru a se evita pierderile prin stropire. După terminarea dizolvării şi degajărilor de gaze, sticla de ceas se spală bine cu o pisetă deasupra aceluiaşi vas.

II.3-4.2.
DEZAGREGAREA ACIDĂ PE CALE UMEDĂ

Pentru dezagregarea acidă a probelor se pot utiliza acizi diluaţi sau concentraţi sau amestecuri de doi sau mai mulţi acizi [*tabelul II.9*]. Metalele obişnuite care se găsesc înaintea hidrogenului în seria tensiunilor (Mg, Al, Zn, Cr, Fe etc.) se dizolvă în acizi neoxidanţi (HCl, H_2SO_4 diluat, $HClO_4$ diluat etc.). Excepţie fac metalele: Cd, Pb, Co, Ni care se dizolvă mai greu în HCl, sau Cr care se dizolvă mai greu în H_2SO_4. Metalele situate după hidrogen în seria tensiunilor electromotoare se dizolvă în acizi oxidanţi (HNO_3, $HClO_4$ conc. la cald, H_2SO_4 conc. la cald etc.), amestecuri de acizi sau în amestecuri de acizi şi săruri care pot genera clor sau brom în mediu de reacţie. Unele metale şi aliaje îşi pot modifica reactivitatea faţă de acizi - exemplu: cromul aliat în anumite proporţii cu fierul se dizolvă în HNO_3, pe când cromul simplu nu se poate dizolva în acest acid.

Amestecurile de acizi se utilizează la dezagregarea materialelor rezistente la acţiunea acizilor simpli sau pentru a imprima atacului probei un anumit caracter, concordant cu scopul analitic urmărit (dizolvare oxidantă, formare de compuşi volatili, formare de complecşi etc.).

• **Acidul clorhidric** (HCl). Formează cloruri, care, în majoritatea cazurilor, sunt uşor solubile în apă; nu dă reacţii secundare iar excesul se

poate îndepărta uşor prin evaporare. Frecvent se utilizează HCl conc. (24÷25 % cu ρ = 1,125 g.cm^{-3}) pentru a se evita formarea clorurilor greu solubile. *Utilizări*: dizolvarea carbonaţilor naturali (magnezit, piatră de var, dolomită, ceruzit etc.), a topiturilor alcaline, unele metale (<g, Al, Zn, Cr, Fe etc.) şi aliaje ale acestora, a unor oxizi metalici calcinaţi la temperaturi nu prea ridicate, a MnO_2 (cu HCl concentrat la cald), minereuri de fier (cu amestec de HCl + $SnCl_2$).

• **Acidul azotic** (HNO_3). Se utilizează de obicei în concentraţii de cca 30 % (ρ = 1,18÷1,19 g.cm^{-3}) sau 68 % (ρ = 1,41÷1,42 g.cm^{-3}). Cel mai puternic oxidant este acidul azotic fumans (98 %; ρ = 1,51 g.cm^{-3}). Pe lângă acţiunea dizolvantă prin transformarea elementelor în azotaţi, HNO_3 are şi o acţiune puternic oxidantă, ceea ce frecvent dăunează analizelor. În unele cazuri, este necesară îndepărtarea excesului de acid azotic şi transformarea azotaţilor în cloruri. Pentru aceasta, soluţia azotică se evaporă la sec, se adaugă HCl şi se evaporă din nou la sec; operaţia se repetă de 2÷3 ori. *Utilizări*: dizolvarea aliajelor binare şi ternare de Cu cu Ag (Mg, Al, Ni, ...), alama, bronzul etc.; solubilizarea probelor ce conţin Ag, As, Bi, B, Cd, Cu, Ga, Ge, In, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Te, Tl, V (se poate utiliza HNO_3 conc. singur sau în amestec cu alţi acizi oxidanţi; utilizarea H_2SO_4 la astfel de amestecuri are dezavantajul că poate determina precipitarea sulfaţilor anhidri greu solubili de Fe^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}); dezagregarea sulfurilor, arseniurilor, seleniurilor şi telururilor (HNO_3 singur sau în amestec cu brom). Acidul azotic singur nu dizolvă Au şi metalele platinice (cu excepţia Pd) şi pasivează Al, Cr, Sb şi Sn.

Tabelul II.9. Acizi anorganici utilizaţi la dezagregare [*J.A. Dean, 1995*].

Acidul	ρ; g.cm^{-3}	Conc.; % (moli / L)	T_f, ^{0}C	Vase de laborator permise	Proprietăţi redox
HNO_3	1,42	70 (16)	120	Sticlă, cuarţ, PTFE, carbon sticlos, Pt, Ta	Oxidant la conc. > 2 M
HCl	1,18	36 (68)	110	Sticlă, cuarţ, PTFE, PP/HPTE (60°C), carbon sticlos, Pt, Ta	Reducător
HF	1,15	48 (29)	112	PTFE, PP / HPTE (60°C), carbon sticlos	-
H_3PO_4	1,70	85 (15)	213*	PTFE, PP/HTPE (60°C), cărbune sticlos, Pt	-
$HClO_4$	1,67	70 (12)	203	Sticlă, cuarţ, PTFE, cărbune sticlos, Pt, Ta	Oxidant la conc.> 70%
H_2SO_4	1,84	98 (18)	338	PTFE (250°C), sticlă, cuarţ, cărbune sticlos, Pt, Ta	Oxidant (la cald)

*Se descompune. ρ – densitatea; T_f – temperatura de fierbere; PTFE – politetrafluoretenă (teflon); PP – polipropilenă.

• **Acidul percloric** ($HClO_4$). Concentrat (70-72 %; ρ=1,67-1,70 g.cm^{-3}) la temperatură apropiată de punctul de fierbere (203°C) are proprietăţi

puternic oxidante (cu excepţia Mn^{2+} şi Pb^{2+}, toate elementele sunt trecute în stări de oxidare superioare). Are o tendinţă redusă de a forma complecşi. Prin dezagregare cu $HClO_4$ majoritatea metalelor trec în perclorați solubili în apă (unii perclorați şi $HClO_4$, sunt puternic higroscopici). *Utilizări*: dezagregarea diferitelor minereuri de crom şi wolfram, a silicaţilor, produse industriale (materiale refractare, zguri, aliaje – oţeluri inoxidabile cu crom, ferocromul, ferowolframul etc.); la fierbere oxidează cromul la acid cromic şi wolframul la acid wolframic; insolubilizează perfect silicea şi depune practic total pentoxidul de niobiu şi de tantal etc. La evaporarea cu $HClO_4$, sărurile acizilor volatili (Cl^-, NO_3^-, F^-) sunt transformate în perclorați (în prezenţa Al şi Zr îndepărtarea fluorurii este incompletă).

Proba se tratează mai întâi cu HCl sau HNO_3 şi numai după aceea se tratează cu $HClO_4$. Se procedează în acest mod, atât din considerente economice, cât şi pentru a evita exploziile care s-ar putea produce cu $HClO_4$ conc. la cald în prezenţa substanţelor organice. $HClO_4$ concentrat nu este toxic, este stabil la temperatura camerei, însă este foarte agresiv, arsurile provocate fiind foarte dureroase şi greu vindecabile.

• **Acidul sulfuric** (H_2SO_4). La cald, H_2SO_4 conc. este un oxidant puternic. Prin adăugare de $(NH_4)_2SO_4$ sau sulfaţi alcalini temperatura de fierbere a H_2SO_4 scade şi se accentuează puterea oxidantă – aceste amestecuri se utilizează la dezagregarea oxizilor greu solubili (minereuri ce conţin pământuri rare). *Utilizări*: H_2SO_4 conc. (98÷99 %; ρ = 1,84 $g.cm^{-3}$) este utilizat mai rar pentru dezagregarea unor minereuri ce conţin sulfuri sau arseniuri. Se utilizează în special pentru dezagregarea cianurilor complexe, a fluorurilor insolubile (CaF_2) sau a fluorosilicaţilor, a unor aliaje cu Sn şi Sb; acidul silicic din minereuri este insolubilizat iar metalele trec sub formă de sulfaţi solubili. Amestecul H_2SO_4 conc. + HF este utilizat la dezagregarea silicaţilor, când siliciul se volatilizează sub formă de SiF_4, iar metalele rămân sub formă de sulfaţi solubili. Această metodă se aplică mai ales pentru determinarea metalelor alcaline din silicaţii care sunt atacaţi de acizi. H_2SO_4 conc., la cald, carbonizează şi distruge complet aproape toţi compuşii organici. Prin încălzire cu microunde poate dizolva teflonul înainte de punctul de fierbere. Formarea de sulfaţi greu solubili cu unele metale (Pb^{2+}, metalele alcalino-pământoase; Cr^{3+}, Al^{3+} şi Fe^{3+} la cald) limitează oarecum domeniul de utilizare a H_2SO_4. Unele elemente (exemplu: Zr) formează sulfato-complecşi solubili care favorizează dizolvarea.

• **Acidul fluorhidric** (HF). Este un acid slab şi fără proprietăţi redox (poate influenţa însă echilibrele redox ale altor oxidanţi). Are capacitate de complexare apreciabilă, în special pentru Sb, Sn, Hf, Ti, Nb, Ta, W etc. O serie de fluoruri (exemple: Ca, Mg, Sr, Pb, Al, elementele pământurilor rare şi actinidele) sunt greu solubile, iar precipitarea lor în interiorul matricei poate

produce un efect de acoperire (strat protector), reducând astfel semnificativ viteza de atac cu alţi acizi. Uzual, HF este utilizat pentru solubilizarea compuşilor cu siliciu. HF şi fluorurile pot coroda vasele de laborator din sticlă şi porţelan. Pentru îndepărtarea fluorurilor se adaugă Al, Be sau acid boric. Ultimul, deşi are o eficienţă mai redusă, este frecvent utilizat în practica analitică.

• **Acidul fosforic** (H_3PO_4). Formează complecşi relativ stabili cu Fe^{3+}, Mo(VI), W(VI) şi săruri parţial solubile cu Zr, Hf, Ti, Sn, Bi, Th şi elementele pământurilor rare, chiar în soluţii puternic acide. Presiunea de vapori relativ redusă a H_3PO_4 favorizează obţinerea de temperaturi ridicate chiar în vase de reacţie deschise.

• **Acidul bromhidric** (HBr). Este un bun dizolvant pentru mineralele cu conţinuturi ridicate de As, Sb, Sn, Au, Hg, Ge şi Se, oxizi de fier şi ceriu. Platina şi unele aliaje ale sale pot rezista la atacul HBr-Br_2.

• **Acizii organici** (acidul acetic, triclor-acetic, citric, formic, lactic, tartric etc.) – sunt utilizaţi, în general, ca reactivi auxiliari în anumite dezagregări, ca reactivi în cursul analizelor (datorită proprietăţilor lor complexante) sau la prepararea soluţiilor tampon. De exemplu – la solubilizarea fosfaţilor din îngrăşămintele fosfatice se utilizează acidul citric; CH_3-COOH este utilizat uneori la dizolvarea $PbSO_4$, dar mai ales ca extractant foarte eficient pentru extracţia ionilor metalici din soluri şi sedimente.

• **Apa regală**: 3 p. HCl conc. (ρ = 1,19 $g.cm^{-3}$) + 1 p. HNO_3 conc. (ρ = 1,40 $g.cm^{-3}$); combină puterea oxidantă a clorului şi clorurii de nitrozil generate „in situ", cu capacitatea de complexare a anionului Cl^-. Este un dizolvant eficace pentru metale şi aliaje, în special pentru oţelurile aliate şi metalele nobile (excepţie: Ir şi Rh) în stare compactă.

• Amestecul: 12,5 p. H_2SO_4 (ρ = 1,84 $g.cm^{-3}$) +10 p. H_3PO_4 (ρ = 1,70 $g.cm^{-3}$) + 27,5 p. HNO_3 (ρ = 1,40 $g.cm^{-3}$) + 50 p. apă distilată. Este utilizat ca amestec de reluare la dozarea manganului prin titrare cu arsenit-azotit.

• Amestecul: 10 p. HF (ρ=1,13 $g.cm^{-3}$) - (8-10) p. HNO_3 (ρ = 1,40 $g.cm^{-3}$) sau H_2SO_4 (ρ = 1,37 $g.cm^{-3}$) (1:1). Este utilizat în cazul minereurilor de niobiu şi tantal.

II.3-4.3.
DEZAGREGAREA ALCALINĂ PE CALE UMEDĂ

Dezagregarea pe cale umedă cu soluţii alcaline (NaOH sau KOH 25 %) este mai rar utilizată în practica analitică. Pentru realizarea dezagregărilor cu soluţii alcaline se utilizează creuzete sau capsule de fier, nichel, materiale

plastice termorezistente. În cazul când nu se cere determinarea silicei, se pot utiliza şi vase din porţelan sau sticlă. Soluţiile hidroxizilor alcalini sunt utilizaţi frecvent pentru solubilizarea majorităţii metaloizilor şi a unor metale (Al, Ge, Zn, Sn etc.). Aceste soluţii sunt utilizate în unele cazuri şi în cursul analizei pentru separarea unor elemente care precipită şi formează hidroxizi amfoteri, solubili în exces de reactiv (Al, Cr, Zn, Sn, Bi etc.).

Dezagregarea alcalină pe cale umedă se poate realiza şi cu o soluţie de Na_2CO_3, atât pentru aliajele uşoare (Al + Mg), cât şi pentru minereuri ce conţin oxid de wolfram. Mineralele oxidice cu wolfram se pot solubiliza şi cu un amestec de NaOH şi H_2O_2, sau cu o soluţie de persulfat de amoniu.

O.II-4.

- Pentru unele determinări speciale, cum ar fi determinarea Si din oţeluri, materialul se supune atacului a trei acizi: HNO_3, HCl şi $HClO_4$. Pentru determinarea Si din aliajele de Al, proba este tratată cu un amestec de HNO_3, H_2SO_4 şi H_3PO_4.
- În unele cazuri, pentru accelerarea dezagregării substanţelor, la acid sau amestecurile de acizi se adaugă anumite săruri solide oxidante (KNO_3, $KClO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$). De exemplu: pentru dezagregarea piritelor, la apa regală se adaugă şi $KClO_3$, iar pentru accelerarea solubilizării aliajului Pb+Sb+Sn, la HCl se adaugă şi $KClO_3$ solid.
- Sulfurile şi arseniurile se pot dezagrega pe cale umedă cu brom elementare (cu un adaos mic de apă distilată sau H_2O_2). Metalele trec în bromuri, iar sulful şi arsenul dau combinaţii cu bromul, care hidrolizează în apă, formând HBr şi acid arsenic sau sulfuric.

II.3-4.4.
DEZAGREGAREA CU ACIZI SUB PRESIUNE

Dizolvarea şi dezagregarea în vase deschise necesită o refluxare continuă a agentului de dezagregare (acizi sau amestecuri de acizi) pentru a evita adăugarea continuă a acestuia. Prin aceste tehnici de dezagregare există riscuri foarte mari de contaminare a probelor şi de pierderi de substanţă prin volatilizare sau stropire. Din aceste motive, tehnicile de dizolvare şi dezagregare în vase deschise sunt mai rar utilizate în analiza elementelor urme.

Tehnicile de dezagregare sub presiune s-au dezvoltat în special ca metode ajutătoare necesare solubilizării probelor pentru analizele instrumentale. Aceste tehnici au fost introduse ca o necesitate impusă de unele probe greu de solubilizat prin alte metode. În toate cazurile, dezagregările sub presiune au comun faptul că ele se execută într-un dispozitiv special, cunoscut sub diferite denumiri: bombă de dezagregare sub presiune, autoclavă de dezagregare, dispozitiv de dezagregare acidă sub

presiune, microautoclavă de dezagregare acidă etc. Aceste dispozitive sunt destul de asemănătoare între ele în linii generale, având toate un pahar de teflon şi o manta metalică rezistentă la presiuni de maxim 350 atm. În principiu ele diferă ca formă, mărime şi în special prin sistemele de închidere şi control al condiţiilor de lucru.

• **Bomba de dezagregare sub presiune cu pahar de teflon** [*figura II.16*]. În principiu, acest dispozitiv de dezagregare sub presiune este format dintr-un vas metalic (frecvent din dural, oţel cromat sau bronz) cu pereţii groşi, rezistent la presiuni de 350÷400 atm., prevăzut cu un capac din acelaşi material, care se poate fixa etanş (prin înfiletare sau dispozitive mecanice de închidere). În interiorul vasului metalic se găseşte un „creuzet" sau „pahar" dintr-un material rezistent chimic (frecvent din teflon sau sticlă carbon) prevăzut cu un capac din acelaşi material care se poate fixa etanş (odată cu închiderea capacului vasului metalic).

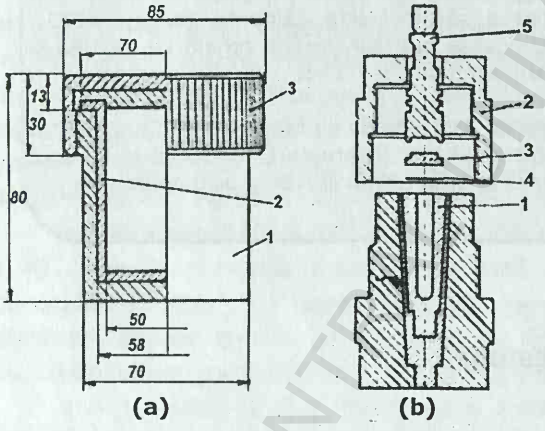


Figura II.16. (a) Bomba de dezagregare sub presiune cu pahar de teflon: 1 – vas de oţel; 2 – pahar de teflon; 3 – capac filetat. (b) Bomba de dezagregare tip Morey: 1 – creuzet din platină; 2 – capac din cupru; 3 – capac; 4 – disc din platină; 5 – piston [*C.I. Manoliu şi P. Gh. Zugrăvescu, 1988*].

Capacitatea „vasului de reacţie" (creuzetului) variază de la 2 cm^3 până la 750 cm^3. În practică se utilizează curent bombele de dezagregare sub presiune cu pahar de teflon cu o capacitate a vasului de reacţie de 50÷150 cm^3. Paharele sau creuzetele de platină care se pot utiliza în astfel de dispozitive au capacităţi mai mici (20÷30 cm^3).

• **Tehnica de lucru la dezagregarea sub presiune.** În general, dezagregarea se face cu un acid sau amestecuri de acizi, în funcţie de natura probei [*tabelul II.10*]. Temperatura de lucru este de 105÷160°C, iar în cazul bombelor de dezagregare special construite se poate lucra la 250÷280°C. În cazul bombelor de dezagregare cu pahar de platină sau „sticlă carbon" temperatura de lucru poate fi ridicată până la maxim 400°C. Timpul de dezagregare, măsurat din momentul atingerii temperaturii de reacţie, este de regulă cuprins între 15 minute şi maxim 60 minute. În cazul probelor foarte

dificile, timpul de dezagregare poate fi prelungit la câteva ore. Cantitatea de probă care se poate dezagrega şi cantitatea de agent de dezagregare sunt determinate de capacitatea paharului din bomba de dezagregare, natura probei analizate şi condiţionările impuse de metodele analitice de determinare. Capacitatea maximă a bombelor de dezagregare sub presiune uzuale este de cca 100 cm^3. Într-o astfel de bombă de dezagregare se pot prelucra probe de 0,1÷0,2 g până la maxim 5 g, iar volumul maxim de agent de dezagregare este de 25÷30 cm^3 (de regulă cel mult 1/3 din capacitatea utilă a paharului de reacţie).

Tabelul II.10. Amestecuri utilizate la dezagregarea sub presiune [*C.I. Manoliu şi P. Gh. Zugrăvescu, 1988*].

Tipul probei	Amestecul de acizi recomandat
Oxizi de aluminiu	$H_3PO_4 + H_2SO_4 + HNO_3$
Compuşi cu Al şi Sb	$HCl + HNO_3$
Compuşi cu Te şi Pb	Soluţie de NaOH + iod Soluţie de NaOH + soluţie de $NaIO_3$
Sulfuri de cadmiu	H_3PO_4
Compuşi de Fe cu Si	H_3PO_4 + anhidridă cromică
Compuşi cu Ge	$HNO_3 + HF + CH_3\text{-}COOH$ $HNO_3 + HF + CH_3\text{-}COOH + Br_2$
Compuşi cu In şi Sb	$HNO_3 + HF + CH_3\text{-}COOH$
Oxid de Mg	$H_2SO_4 + NH_4Cl$ sau H_3PO_4
Siliciu - siliconi	$HF + HNO_3 + CH_3\text{-}COOH + Br_2$ sau NaOH sau KOH; Soluţie de $KMnO_4 + HNO_3 + KCl + HF$
Teluriţi	H_2SO_4
Compuşi cu Bi şi Te	$HNO_3 + HCl$ sau numai HNO_3
Compuşi cu W	$HNO_3 + HF$ sau H_2O_2 30 %
Compuşi cu elemente din grupele III; V	$HF + H_2O_2$ 30 %; $HNO_3 + HF$; $HCl + H_2O_2$ 30 %
Compuşi cu As şi Ga	$HCl + HNO_3$ + apă

• **Procedeul de lucru**. Proba se mojarează fin, se cântăreşte direct în paharul de reacţie al bombei de dezagregare şi apoi se adaugă volumul necesar din agentul de dezagregare, adecvat cu natura probei. Ca agenţi de dezagregare se pot utiliza acizi simpli, amestecuri de acizi, soluţii alcaline sau reactivi de dezagregare gazoşi [*tabelul II.10*]. După amestecarea probei cu agentul de dezagregare, se închide bomba etanş, se încălzeşte până la temperatura prevăzută de metoda de lucru şi se menţine la această temperatură un timp determinat. În tipul încălzirii este recomandat ca temperatura de lucru să nu varieze mai mult de ± 5°C.

După trecerea timpul de dezagregare la temperatura prevăzută de metoda de lucru, se îndepărtează sursa de încălzire şi se lasă bomba de dezagregare să se răcească. Bomba de dezagregare se deschide numai după

ce temperatura acesteia a ajuns la temperatura camerei. Se deschid cu atenţie sistemele de etanşare şi se îndepărtează capacele metalice. Capacul de teflon nu se scoate decât în momentul în care se trece la prelucrarea soluţiei obţinute. În acest scop se scoate capacul de teflon, ţinându-l deasupra paharului de teflon, se spală cu un jet de apă distilată dintr-o pisetă (sau cu o soluţie slab acidă, în funcţie de natura probei), după care soluţia limpede se trece cantitativ de regulă într-un flacon cotat.

Tabelul II.11. Limitele de lucru la dezagregarea sub presiune [*J.A. Dean, 1995*].

Capacitatea bombei; mL	Cantitatea maximă de probă; g		Limitele volumului de HNO_3 pentru o probă organică; mL
	Anorganică	Organică	
125	5,0	0,5	12÷15
45	2,0	0,2	5,0÷6,0
23	1,0	0,1	2,5÷3,0

În general, probele de natură anorganică se pot dezagrega în cel mult 60 minute la temperaturi de reacţie de 160÷180°C. Dacă în aceste condiţii proba nu s-a dezagregat, atunci nu s-a ales agentul de dezagregare optim, sau raportul de amestecare dintre acizi şi / sau concentraţiile acestora nu corespund scopurilor propuse [*tabelul II.11*].

În cazul utilizării acidului percloric, trebuie să se acorde o atenţie deosebită probelor care se supun dezagregării, în sensul că probele nu trebuie să conţină substanţe organice (acestea se pot descompune cu crearea unei suprapresiuni). Dacă nu există indicaţii certe că proba ce urmează a fi dezagregată sub presiune cu $HClO_4$ conţine sau nu substanţe organice, atunci aceasta se va calcina în prealabil la cca 550÷600°C, şi numai după această operaţie se poate introduce în bomba de dezagregare sub presiune.

O atenţie deosebită trebuie acordată posibilităţii contaminării paharului de teflon. Din acest motiv, după o dezagregare şi spălare cu apă distilată, se pun în paharul de teflon 10÷20 mL apă distilată de înaltă puritate, se introduce paharul în bomba de dezagregare şi se încălzeşte timp de 1 oră la 160÷180°C. După răcire se verifică în apa din paharul de teflon prezenţa sau absenţa elementelor din proba dezagregată anterior. Dacă se constată fenomenul de „memorie", este necesar ca după fiecare dezagregare paharul de teflon să se cureţe prin fierbere cu HCl sau alt acid adecvat elementului care trebuie îndepărtat.

În analiza elementelor urmă, fenomenul de „memorie" (de reţinere a unor elemente pe paharul de teflon) influenţează foarte mult calitatea rezultatelor obţinute. În general, teflonul este un material adecvat unor astfel de operaţii de dezagregare. Unii cercetători au observat însă că este posibilă apariţia fenomenului de „memorie" pentru unele elemente: Ca, Mg şi Na. Nu este exclus ca acest fenomen să apară şi pentru alte elemente.

II.3-4.5.
DEZAGREGAREA PRIN TOPIRE CU FONDANŢI

În principiu, la dezagregarea pe cale uscată, în locul acizilor se utilizează reactivi în stare solidă (numiţi fondanţi), care se amestecă în proporţii determinate cu proba de analizat fin măcinată, iar amestecul se încălzeşte până la topire. Acest procedeu de solubilizare se aplică atunci când prin dezagregare pe cale umedă nu se obţine o solubilizare acceptabilă a probei de analizat şi se poate realiza, fie asupra probei integrale, fie numai asupra reziduului rămas după dezagregarea pe cale umedă. Prin topire cu fondanţi substanţa de analizat este transformată în compuşi solubili în apă sau acizi.

Proprietăţile fondanţilor şi acţiunea lor chimică sunt corelate direct cu proprietăţile fizico-chimice ale substanţelor asupra cărora îşi manifestă acţiunea. După caracterul lor predominant, fondanţii se pot grupa astfel:

• Fondanţi alcalini: Na_2CO_3, K_2CO_3, NaOH, KOH, Na_2O_2, NaCN, borax etc. – sunt utilizaţi, în general, la dezagregarea substanţelor cu caracter acid [*tabelul II.12*]. Fondanţii alcalini au şi proprietăţi oxidante, care pot fi amplificate prin adăugarea unui agent oxidant (KNO_3; $KClO_3$ etc.). În general, fondanţii cu proprietăţi oxidante se utilizează la dezagregarea substanţelor cu caracter reducător.

• Fondanţi acizi: acidul oxalic, anhidrida borică, bisulfatul şi pirosulfatul de sodiu şi potasiu etc. – sunt utilizaţi, în general, la dezagregarea substanţelor cu caracter alcalin [*tabelul II.12*]. Fondanţii acizi au proprietăţi oxidante relativ slabe. În general, fondanţii cu proprietăţi reducătoare se utilizează la dezagregarea substanţelor cu caracter oxidant.

Fondanţii pot fi utilizaţi pentru dezagregări individual sau sub formă de amestecuri între ei sau cu alte substanţe cu scopul de a imprima dezagregării anumite caracteristici speciale. De exemplu – dacă se utilizează un amestec de Na_2CO_3 sau K_2CO_3 şi S sau $Na_2S_2O_3$, amestecul capătă un caracter sulfitic pronunţat, păstrând în acelaşi timp şi proprietăţile fondanţilor alcalini. Alegerea fondanţilor simpli sau în amestec depinde de scopul analitic urmărit, compoziţia şi proprietăţile substanţei de analizat şi de proprietăţile fondanţilor (alcalini sau acizi, oxidanţi sau reducători, sulfuranţi etc.). În literatura de specialitate există suficiente indicaţii, atât referitoare la domeniile de utilizare ale fondanţilor, cât şi referitoare la condiţiile optime de dezagregare cu fondanţi pentru o gamă foarte variată de probe. În general, alegerea fondantului se face astfel încât prin aceeaşi dezagregare să se poată determina un număr cât mai mare de elemente.

Alegerea fondanţilor pentru dezagregare trebuie făcută în concordanţă cu elementele conţinute în proba de analizat. Dezagregarea probei cu

fondantul ales se efectuează la temperaturi ridicate, când acţiunea chimică a acestuia este puternică. Ca urmare, la efectuarea operaţiei se vor alege ustensilele de laborator confecţionate din materiale care să nu reacţioneze cu fondantul în condiţiile de lucru[E.II-7], pentru a evita degradarea acestora şi impurificarea probelor [*tabelul II.12*]. Pentru dezagregări se utilizează creuzete, capsule sau nacele confecţionate din Pt, Au, Ag, Ni, Fe, cuarţ, sintercorund, pirolan, porţelan etc.

E.II-7.
- Dacă se face topirea în creuzet porţelan cu fondanţi alcalini, atunci determinarea siliciului şi aluminiului din probă nu se mai poate executa, deoarece o cantitate apreciabilă de siliciu şi aluminiu din porţelanul creuzetului va trece în topitură.
- Creuzetele din platină nu se utilizează la dezagregările cu hidroxizi alcalini, peroxid de sodiu, amestec de carbonaţi alcalini cu sulf, sulfuri alcaline şi tiosulfat de sodiu sau potasiu pentru a evita degradarea lor.
- La dezagregările în creuzete din platină trebuie să se ţină cont şi de compoziţia probei: aceasta nu trebuie să conţină substanţe uşor reductibile (pentru a se evita formarea aliajelor cu platina creuzetului) sau substanţe cu fosfor sau sulf (se pot forma fosfuri sau sulfuri de platină fragile).

Tabelul II.12. Ghid general pentru dezagregarea unor compuşi greu solubili [*A. Demetrescu et al., 1966; J.A. Dean, 1995*].

Substanţa	Fondantul	Cantitatea pe 0,1 g	Creuzet	Observaţii
Oxizi	$K_2S_2O_7$ ($KHSO_4$.aq)	1,00 g	Pt	20 min.; 300÷400°C
Carbonaţi	Acizi minerali		Porţelan	La rece sau la cald
Sulfaţi	Na_2CO_3	0,4÷0,5 g	Pt, Ni	15÷20 min.; 1000°C
Sulfuri*	Na_2CO_3+$NaNO_3$ (3:2)	1,5÷5 g	Ni	15 min.; 600÷700°C
	Na_2O_2	2,5÷3 g	Fe	20 min.; 600÷700°C
Minereu cu Sn#	Na_2CO_3+S (1:1)	0,5 g	Porţelan	20 min.; 300÷400°C
	CaO+C (20:1)	0,25÷0,3 g	Porţelan	30 min.; 900°C
Silicaţi	Na_2CO_3	0,4÷0,5 g	Pt, Ni	20 min.; 1000÷1100°C
	Na_2CO_3+NH_4Cl (3:1)	1÷2 g	Pt	30 min.; 800÷900°C
Ferosiliciu	Na_2CO_3+Na_2O_2 (2:1)	0,6 g	Ni	15 min.; 900÷1000°C
	-	-	Pt	Evaporare cu HF
Cromiţi	Na_2CO_3+Na_2O_2 (1:1)	1,5÷3 g	Pt	10 min.; 300÷400°C
Fluoruri	-	-	Pt	Evaporare cu H_2SO_4
Cloruri	-	-	Porţelan	Reducere cu Zn+H_2SO_4
Cianuri**	-	-	Porţelan	Reducere cu Zn+H_2SO_4
	-	-	Porţelan	Evaporare cu H_2SO_4

*Dezagregarea se mai poate realiza şi prin încălzire în curent de oxigen la 500÷1000°C. #Dezagregarea se mai poate realiza şi prin încălzire în curent de hidrogen la 800°C. **Dezagregarea se mai poate realiza prin fierbere cu Na_2CO_3 (pentru anioni).

În funcţie de caracterul fondanţilor se pot deosebi:

- Dezagregare alcalină propriu-zisă. Fondanţii uzuali: Na_2CO_3 anhidru, K_2CO_3 anhidru, NaOH, KOH, $NaHCO_3$, boraxul. Dezagregarea cu carbonaţi alcalini sau borax se efectuează în creuzete din platină sau nichel.

• Dezagregare alcalină oxidantă. Fondanţii uzuali: Na_2O_2; Na_2CO_3 + KNO_3; Na_2CO_3 + Borat de sodiu; Na_2CO_3 + MgO; Na_2CO_3 + ZnO; Na_2CO_3 + Na_2O_2; Na_2O_2 + NaOH sau KOH; KOH + KNO3 etc.

• Dezagregare alcalină reducătoare. Fondanţii uzuali: Na_2CO_3 + tartrat de potasiu; KCN etc.

• Dezagregare alcalină de sulfurare. Fondaţii uzuali: Na_2CO_3 + S; K_2CO_3 + S; $Na_2S_2O_3$ etc.

• Dezagregare acidă. Fondanţii uzuali în aceste dezagregări: $KHSO_4$; $K_2S_2O_7$; anhidridă borică; $K_2S_2O_7$ + fluorură acidă de potasiu etc.

Domenii de utilizare a fondanţilor uzuali

• Carbonaţii alcalini: Na_2CO_3 (T_{top} = 853°C; K_2CO_3 T_{top} = 894°C). Sunt fondanţi frecvent utilizaţi în analiza chimică, fie individual, fie ca amestec echimolar de Na_2CO_3 şi K_2CO_3 anhidri, care formează un eutectic cu punct de topire mai coborât decât a carbonaţilor respectivi. *Utilizări*: analiza silicaţilor, argilelor, materialelor refractare, reziduurilor insolubile în acizi, zgurilor insolubile (acide), dezagregarea sulfaţilor greu solubili.

K_2CO_3 singur este utilizat mai rar (fiind higroscopic), în special la analiza minereurilor de tantal şi de nobiu, deoarece formează compuşi de fuziune mai solubili decât compuşii sodiului. Pentru a imprima fuziunii un caracter oxidant mai accentuat, se adaugă o cantitate mică de azotat de potasiu (1 g KNO_3 la 10 g K_2CO_3. În aceste condiţii, Mn, Cr şi S pot trece sub formă de manganaţi, cromaţi, sulfaţi.

Dezagregarea se realizează în creuzete din platină. Produsul de fuziune se dizolvă în apă fierbinte. O parte din ionii conţinuţi trec în soluţie sub forme oxoanionice, o altă parte rămân nedizolvaţi ca oxizi (care devin în general mai solubili în acizi), iar o altă parte trec sub formă de carbonaţi insolubili în apă dar solubili în acizi. Astfel, Fe(III), Ti(IV), Zr(IV), Be(II) şi pământurile rare formează oxizi; Al, V(V) şi P(V) formează anioni şi trec în soluţie; Mn(II) se oxidează parţial la MnO_4^{2-} (verde), U se împarte în ambele faze. Cr(III) se oxidează la CrO_4^{2-} şi trece total în soluţie. Zn, Ca, Ba, Sr, Mg formează carbonaţi insolubili. Prezenţa SiO_2 şi Al_2O_3 duce la formarea de silico-aluminaţi greu solubili şi dificil de filtrat. Această dificultate se înlătură prin dizolvarea topiturii în acizi, urmată de insolubilizarea silicei, dacă scopul analizei permite acest lucru [*figura II.17*].

• Hidroxizii alcalini: NaOH; KOH. Dezagregarea cu hidroxizi alcalini se aplică de obicei rocilor şi minereurilor greu dezagregabile, atunci când sunt necesare condiţii mai energice de atac, decât în cazul carbonaţilor alcalini. Obişnuit se utilizează KOH, care are o acţiune mai energică decât NaOH. Proba supusă dezagregării trebuie să fie foarte bine uscată pentru a evita spumarea şi împroşcarea topiturii. Dezagregarea cu hidroxizi alcalini se realizează în creuzete din nichel, argint sau aur la temperaturi relativ joase

400÷450°C (sub „roşu vizibil"). Ustensilele din platină sunt uşor atacate fiind recomandat să se evite utilizarea lor. *Utilizări*: analiza silicaţilor, monazitului, mineralelor care conţin Al_2O_3, TiO_2, beril, zircon, cromite (în special cele cu Fe), casiterit, o serie de fluoruri, dezagregarea carborundului, wolframaţilor, titanaţilor etc. Raportul probă / hidroxid este 1:5÷1:10. Dezagregarea aliajelor ce conţin Al, Zn, Ge, Sn se poate realiza şi cu soluţii concentrate de NaOH sau KOH. Prin dizolvarea topiturii în apă, Al, Cr, Si şi Sn trec în soluţie sub formă de aluminaţi, cromaţi, silicaţi şi stanaţi; Ti, Be şi Zr trec în hidroxizi şi rămân ca precipitate.

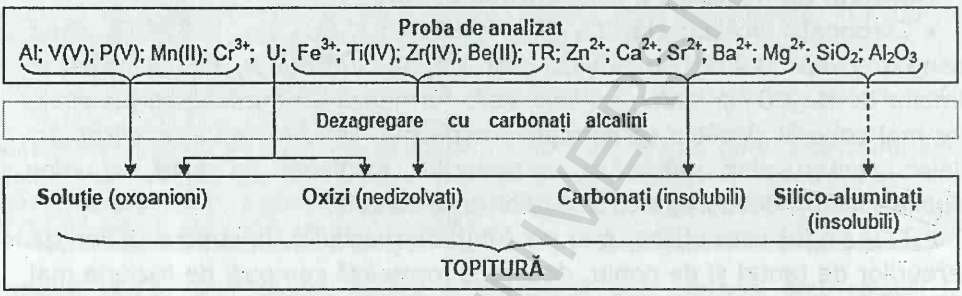


Figura II.17. Schema generală de dezagregare a rocilor silicatice prin topire cu carbonaţi alcalini.

• Amestecul Na_2CO_3 + Na_2O_2. Dezagregarea cu aceşti fondanţi este mai energică decât în cazul hidroxizilor alcalini, având în acelaşi timp şi caracter oxidant. Metoda se aplică atunci când se urmăresc scopuri analitice precise – exemplu: oxidarea minereurilor de crom, oxidarea sulfurilor complexe, dezagregarea mineralelor şi minereurilor greu atacabile (cromite, beril, zircon, casiterit), dezagregarea feroaliajelor, separarea anumitor elemente etc. Raportul probă / peroxid este de 1:2÷1:8, durata operaţiei fiind de 15÷20 minute, maxim 1 oră.

• Anhidrida borică şi boraxul. Aceştia sunt fondanţi puternici care pot dezagrega cu uşurinţă o serie de materiale refractare la acţiunea altor fondanţi (carbonaţi şi hidroxizi alcalini, peroxid de sodiu etc.). Cu aceşti fondanţi se pot dezagrega oxizii naturali de zirconiu şi titan, corindonul sau alumina topită, o serie de silicaţi, distenul sau mineralele rezistente la acţiunea fondanţilor acizi. Prin utilizarea acestor fondanţi se poate determina siliciul în prezenţa fluorului, cu care acesta formează compuşi volatili. Utilizarea acestora are însă şi o serie de dezavantaje [*tabelul II.13*]. Anhidrida borică şi boraxul se utilizează în proporţie de 1:10 faţă de proba luată în lucru. Topirea se execută în creuzet de platină la 1000÷1200°C. Pentru dezagregarea distenului se recomandă utilizarea unui amestec de Na_2CO_3 şi borax în proporţie de 1:3, iar pentru oxizii de aluminiu, în proporţie de 1:5.

Tabelul II.13. Dezagregarea cu borați în creuzete din platină sau grafit [*A. Demetrescu et al., 1966; J.A. Dean, 1995*].

Tipul probei	[g] probă	Amestecul fondant	Elemente determinate	Observații
Amestec ce conține: Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, MnO, SrO, CaO, MgO	1,25	3,15 g B_2O_3 + Li_2CO_3 (1,75 ÷ 1,4 g)	Na	1200°C
	2	9 g H_3BO_3 + Li_2CO_3 (6,2 ÷ 2,8 g)	Ca, Fe, Mn, Si, Ti, V, Zn	1 oră; 1000°C
Polimeri organici	1	NaF : $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (0,05 : 0,2)	Si	700°C
Oxalat de ytriu	1	NaF:$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (9:1)	Y	1050°C
Oxizi de Zr / Y	1	NaF:$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (9:1)	Al, Fe, Si, Ti, Y	> 1200°C
Sulfură de zinc	1	NaF:$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (1:10)	Ag, Co	*
Amestec ce conține aluminați de Ba,Ce,Mg,Sr	1	NaF : Na_2CO_3 : $Na_2B_4O_7$. $10H_2O$ (1:5:10)	-	1050°C
Silicați	0,1	0,5 g $LiBO_2$	Ba, Sr	10 min.; 950°C
	0,65	1,95 g H_3BO_3 + Li_2CO_3 (1,3 ÷ 0,65 g)	Componenți majori	1050°C
Ciment (brut)	-	$Li_2B_4O_7$	F	15 min.; 1000°C
Zguri industriale	0,1÷0,2	1 g $LiBO_2$	Al,Cu,Fe,Si,Zn	10 min.; 900°C
Silice (1 p.)	-	6÷9 p. $Li_2B_4O_7$	Fe	15 min.; 1200°C
CaF_2, Na_3AlF_6, apatit, pulberi	0,1÷1	2 g $Li_2B_4O_7$	F	10 min.; 1000°C
SiO_2 / Al_2O_3 – brut și prelucrat	0,5	4 g H_3BO_3 + Li_2CO_3	Na, K	**

*Proba se tratează cu HNO_3 și se încălzește la 750°C timp de 30 minute, topire pentru eliminarea sulfului. **Topire la temperatură mai mică și apoi la temperatură mai mare cca 5 minute.

• Bisulfatul și pirosulfatul de potasiu. Aceşti fondanți fac parte din categoria fondanților acizi. *Utilizări*: dezagregarea oxizilor Fe_2O_3, Fe_3O_4, Cr_2O_3, TiO_2, Nb_2O_5 etc. În mod obișnuit dezagregarea se realizează în creuzete din platină. Pentru analizele uzuale se pot utiliza și creuzete din porțelan sau din cuarț. Uneori, la topiri de lungă durată, în funcție de compoziția probei supusă dezagregării, creuzetul de platină este parțial atacat, fiind necesară eliminarea urmelor de platină la determinarea permanganometrică sau bicromatometrică a fierului. De asemenea, în cazul determinărilor de mare precizie a aluminiului și siliciului din bauxite, utilizarea creuzetelor din porțelan sau cuarț nu este recomandată. În mod obișnuit se utilizează pirosulfatul de potasiu, care dă topituri limpezi. În unele cazuri, pirosulfatul de sodiu este preferat deoarece

topirea se efectuează mai liniştit şi formează săruri duble mai solubile cu aluminiul şi unele metale, însă are inconvenientul că formează topituri cu crustă (care împiedică observarea mersului dezagregării).

• Amestecul Na_2CO_3 + $NaNO_3$. Amestecul de fondanţi se realizează în proporţii diferite în funcţie de natura probei. Astfel, în cazul minereurilor de arsen se utilizează o cantitate de amestec fondant Na_2CO_3 + $NaNO_3$ (1:1) de cca 10 ori mai mare decât cantitatea de probă luată în lucru; încălzirea se realizează în creuzet de porţelan la 600÷700°C timp de 15÷20 minute. Minereurile cu sulfuri (Cr, V, P,...) se dezagregă cu un amestec de 3 p. Na_2CO_3 şi 2 p. $NaNO_3$, în creuzet de porţelan sau nichel, în cantitate de 15÷20 ori mai mare decât proba, la 600÷700°C timp de 15 minute.

II.3-4.6.
DEZAGREGAREA COMPUŞILOR ORGANICI

În cazul compuşilor organici problema solubilizării este ceva mai complexă decât în cazul substanţelor anorganice. Pentru substanţele organice uzuale, metodele de solubilizare se stabilesc în funcţie de scopul urmărit de analiză (analiza elementală, analiza funcţională sau analiza compusului ca atare), putându-se opta fie pentru o solubilizare nedistrictivă, fie pentru o solubilizare distructivă.

Solubilizarea nedistructivă a compuşilor organici – impune stabilirea solvenţilor optimi pentru dizolvarea acestora, problemă ceva mai dificilă, deoarece:

• în cazul compuşilor organici nu există o metodologie sistematică de testare a solubilităţii atât de bine pusă la punct precum în cazul compuşilor anorganici;

• limitele în baza cărora se realizează împărţirea substanţelor organice în solubile şi insolubile au caracter arbitrar; o parte dintre specialiştii sunt de părere că un compus organic poate fi considerat solubil într-un solvent dacă 1 mL din acest solvent poate dizolva 30 mg din compusul organic la temperatura camerei; această opinie nu este însă unanim acceptată;

• dizolvarea în acizi minerali (H_2SO_4; H_3PO_4; HCl etc.) sau în soluţii alcaline (NaOH; Na_2HCO_3 etc.) poate fi acompaniată de modificări, mai mult sau mai puţin profunde, ale compoziţiei şi structurii compuşilor organici, procese care pot modifica solubilitatea acestora în diferiţi solvenţi; acest lucru poate fi exploatat în scop analitic, fie la solubilizarea compuşilor organici, fie la separarea lor din amestecuri în cazul studiilor care urmăresc analiza compuşilor organici ca atare.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul probelor geologice, analiza compuşilor organici ca atare este extrem de dificilă, date fiind, pe de o parte, posibilităţile relativ reduse de separare a acestora de componentele anorganice ale probelor şi, pe de altă parte, dificultăţile foarte mari la fracţionarea amestecurilor de compuşi organici din extractele obţinute şi solubilizarea fracţiunilor în solvenţi adecvaţi metodelor de dozare curente. De obicei, se procedează la o extracţie selectivă a unui anumit grup de compuşi organici cu un amestec de solvenţi organici, urmată de fracţionarea compuşilor din extract pe baza diferenţelor de solubilitate în diferite amestecuri de solvenţi.

Solubilizarea distructivă a compuşilor organici – se aplică atunci când obiectivele analizei impun determinarea compoziţiei elementale a acestora. Realizarea analizei elementale a unui compus organic impune preliminar separarea şi purificarea acestuia. În cazul probelor geologice, pe lângă elementele majore componente ale materiei organice, analizele urmăresc frecvent şi determinarea componenţilor minori şi în urme.

Metodele analizei elementale organice au la bază transformarea substanţelor organice în substanţe anorganice prin dezagregare pe cale umedă sau pe cale uscată. Pentru determinarea elementelor metalice se poate proceda la transformarea probelor în cenuşă prin ardere şi calcinare. Prin aceste procedee compuşii organici sunt transformaţi în specii chimice anorganice simple (CO_2, H_2O, CN^-, S^{2-}, SO_4^{2-}, X^-, PO_4^{3-}; X = Cl, Br, I) a căror determinare este relativ uşoară [*figura II.18*]. Alegerea procedeului de dezagregare a compuşilor organici depinde în mare măsură de elementele care urmează a fi determinate şi metoda utilizată pentru aceasta.

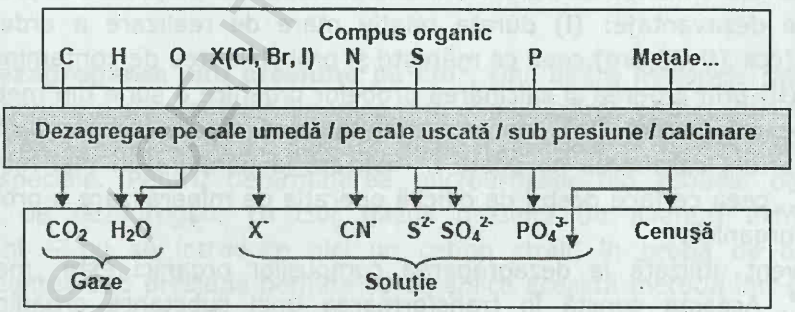


Figura II.18. Schema generală de dezagregare a compuşilor organici pentru analiza elementală.

Dezagregarea compuşilor organici pe cale umedă – se poate realiza cu HNO_3, H_2SO_4 (simplu sau în amestec cu H_2O_2), $HClO_4$ sau amestecuri de acizi. Se pot aplica şi procedee mixte: încălzirea probei cu anhidridă cromică şi KIO_3 în prezenţă de H_2SO_4 şi H_3PO_4; încălzirea probei (în dispozitive speciale) cu peroxid de sodiu şi etilenglicool etc. Procedeul de lucru

se stabileşte în funcţie de natura probei, elementul urmărit şi forma sub care urmează să se realizeze determinarea componenţilor. Utilizarea procedeelor de distrugere a substanţelor organice pe cale „umedă", cu un acid sau amestecuri acide oxidante, previne în mare măsură pierderile metalelor urme, însă un asemenea procedeu este de lungă durată, iar utilizarea unor cantităţi apreciabile de agent de dezagregare măreşte probabilitatea contaminării probelor.

• Acidul sulfuric – singur sau cu un adaos de Na_2SO_4 anhidru (pentru a ridica temperatura de fierbere) sau perhidrol, este utilizat în special pentru probele cu care HNO_3 poate da o serie de oxizi insolubili (ex.: SnO_2). Descompunerea substanţelor organice se poate face şi cu H_2SO_4 concentrat în prezenţa unor catalizatori ($CuSO_4$, Hg etc.), asemănător metodei de dozare a azotului total din îngrăşăminte chimice cu azot. Descompunerea probelor organice cu H_2SO_4 prezintă avantajul că o parte dintre metale sunt fixate sub formă de sulfaţi greu volatili. Însă, adaosul de H_2SO_4 poate provoca o serie de probleme în mersul ulterior al analizei, datorită posibilităţii formării unor sulfaţi greu solubili.

• Acidul azotic concentrat. Pentru a se evita aprinderea substanţelor organice, proba se carbonizează mai întâi la flacăra unui bec de gaz, apoi se adaugă HNO_3 şi se încălzeşte. Mai prudent ar fi ca preliminar să se adauge peste substanţa de analizat o cantitate mică de H_2SO_4 concentrat şi apoi un exces mic de HNO_3.

Dezagregarea compuşilor organici pe cale uscată. Cea mai simplă metodă este arderea şi calcinarea la cenuşă, urmată de solubilizarea acesteia într-un acid sau amestec de acizi. De multe ori un astfel de procedeu prezintă o serie de dezavantaje: (**i**) durata relativ mare de realizare a arderii şi calcinăriit (cca 10÷20 ore) ceea ce măreşte şi probabilitatea de contaminare a probelor; (**ii**) prin arderea şi calcinarea probelor organice o serie din metalele în urme se pot pierde; (**iii**) pentru a preîntâmpina cât de cât pierderile de elemente urme, calcinarea nu poate fi realizată la temperaturi mai mari de 400÷500°C, ceea ce face destul de dificilă operaţia de mineralizare a probelor de natură organică.

Frecvent utilizată la dezagregarea compuşilor organici este „metoda Lassaigne". Aceasta constă în transformarea unei substanţe organice în compuşi anorganici simpli prin dezagregare cu metale alcaline sau alcalino-pământoase. Dezavantajele metodei: (**i**) precauţii – soluţiile obţinute pot conţine cianuri solubile; (**ii**) soluţia obţinută prin dizolvarea reziduului rămas după dezagregare nu poate fi utilizată la analiza metalelor alcaline sau alcalino-pământoase. În locul metalelor alcaline se poate utiliza pulbere de zinc şi acid acetic glacial sau un amestec de Mg metalic şi K_2CO_3 anhidru (în special la determinarea azotului).

În general, sărurile acizilor organici, chelaţii metalici şi alte combinaţii organice ce conţin elemente metalice, prin calcinare simplă, se pot transforma în oxizi, carbonaţi sau metale libere, care se pot dizolva în soluţii acide. Însă, prin simpla calcinare o parte dintre componenţii volatili ai probelor se pot pierde (halogenii, P, As, Sb, S, B etc.), mai ales din cauza reducerii cu cărbunele rezultat din arderea substanţelor organice. Dacă la substanţa de analizat se adaugă CaO, MgO sau NaOH şi apoi se calcinează, pierderile de halogeni, P, S şi B pot fi evitate.

Dezagregarea sub presiune a compuşilor organici. Dezagregarea sub presiune a probelor de natură organică, comparativ cu cele de natură anorganică, prezintă o serie de deosebiri şi anume: **(i)** cantitatea de probă este în general mai mare (de obicei cuprinsă între 1÷5 g); **(ii)** probele trebuie mai întâi bine uscate şi măcinate; **(iii)** durata de dezagregare este ceva mai mare (în general 40÷60 minute). În cazul probelor de natură organică, numărul reactivilor utilizaţi la tratarea probei este mai redus, fiind necesari reactivi cu caracter oxidant. Frecvent se utilizează H_2SO_4, HNO_3, ca atare, sau amestecuri ale acestora. Se mai poate utiliza şi amestec de H_2SO_4 şi H_2O_2 30 % (perhidrol). Probele care conţin cantităţi apreciabile de siliciu se tratează cu amestecuri de H_2SO_4 şi HF. Dintre acizii cu caracter oxidant utilizaţi la dezagregarea sub presiune a probelor de natură organică, $HClO_4$ trebuie exclus cu desăvârşire.

II.3-4.7.
ALTE METODE DE SOLUBILIZARE

Dezagregarea sub presiune cu clor. Una dintre metodele clasice de descompunere a substanţelor organice prin mineralizarea probei este tratarea cu clor gazos. Dificultăţile de aplicare reduc însă aplicarea metodei numai în cazuri speciale. Pentru determinarea microurmelor din probele organice, metoda de dezagregare cu clor gazos prezintă un avantaj extrem de important – nu se introduce nici un cation străin în proba de analizat. Dezagregarea sub presiune permite să se aplice această metodă într-un mod foarte simplu. Este necesar să se utilizeze o bombă de dezagregare sub presiune prevăzută cu aducţiune pentru introducerea şi evacuarea gazelor. Dezagregarea sub presiune cu clor se poate realiza şi cu ajutorul unei bombe de dezagregare cu „nacelă de teflon".

În nacela de teflon a bombei de dezagregare se pun 0,1 – 1,0 g din proba de dezagregat (uscată sau uşor umezită cu apă distilată). În paharul de teflon al bombei de dezagregare se introduc 2÷3 g de clorat de potasiu

(calculat pentru un pahar cu capacitatea de 100÷150 cm^3) şi 20÷30 mL de HCl conc. Temperatura de lucru şi timpul de dezagregare se stabilesc în funcţie de natura substanţei organice supus dezagregării. După dezagregare proba se dizolvă cel mai bine în apă acidulată, fie cu HCl, fie cu HNO_3.

Tabelul II.14. Parametrii operaţionali pentru dezagregarea substanţelor organice cu microunde [*J.A. Dean, 1995*].

Proba	Cant. de probă	Reactiv	Volum reactiv, mL	Presiunea; psi	Timp; minute
Cenuşă, hârtie	0,1 g	HCl : HF (7:3)	10	160	5
	0,1 g	HNO_3	3	160	5
Filtru celuloză	-	$HNO_3 : H_2O$ (1:1)	10	160	12
Ciment	0,1 g	$HNO_3 : HBF_4$ (1:1)	5	160	7
	0,1 g	$HNO_3 : HBF_4$ 2,5 mL + 2,5 mL	5	160	2*
Sediment	1 g	$HNO_3 : H_2O$ (1:1)	20	50	10
	1 g	$HNO_3 : H_2O$ (1:1)	20	160	30
Nămoluri	1 g	$HNO_3 : H_2O$ (1:1)	20	30	20
	1 g	$HNO_3 : H_2O$ (1:1)	20	60	10
	1 g	$HNO_3 : H_2O$ (1:1)	20	180	15
Apă reziduală	50 mL	HNO_3	5	160	20

*Putere 100 %.

Digestia cu microunde în vase închise. Digestia cu microunde a probelor în vase închise (uzual la o frecvenţă de 2450 MHz) s-a dovedit a fi de cel puţin 4 ori mai rapidă decât metodele de dezagregare în care încălzirea se realizează prin procede obişnuite. Digestia cu microunde este curată, reproductibilă, are o acurateţe bună, nu există riscul contaminării externe, iar pierderile de componente volatile sunt minime [*tabelele II.14; 15*].

Tabelul II.15. Parametrii operaţionali pentru dezagregarea cu microunde [*J.A. Dean, 1995*].

Proba	Cant. de probă	Reactivi	Timpul	Puterea, W
Diabaz şi bazalt	0,1 g	HNO_3 + 1 mL HF	5 min.	300
	0,1 g	HNO_3 + 1 mL HF	1 oră	*
Şist bituminos	0,1 g	3 mL HNO_3+1 mL H_2O_2	4x7 min.	300
	0,1 g	4 mL HF + 1 mL $HClO_4$	3x7 min.	300
	0,1 g	4 mL HF + 1 mL $HClO_4$	2 min.	600
	0,1 g	4 mL HF + 1 mL $HClO_4$	0,5 min.	900
Iarbă uscată	0,5 g	4 mL HNO_3	(3÷5)x1 min.	330
	0,5 g	4 mL HNO_3	7 min.	300
	0,5 g	4 mL HNO_3	2min.	900

*Creşterea progresivă a puterii până la 600 W.

În timpul digestiei cu microunde în vase închise, cantitatea de acid care se pierde este foarte mică, astfel că adăgarea adiţională de acid pe parcursul

dezagregării nu mai este necesară, ceea ce reduce astfel corecţia de blanc. Dezavantajele acestei tehnici de dizolvare se referă la cantităţile relativ mici de probă şi lipsa unui control riguros al temperaturii.

Digestia cu microunde la presiune scăzută. În acest caz în cuptorul cu microunde se pot pune maxim 12 vase de digestie care trebuie rotite cu cca 6 rotaţii / minut pentru a se asigura o încălzire uniformă. Vasele de digestie utilizate trebuie să fie construite din materiale transparente la microunde şi prevăzute cu capace de închidere ermetică. Teflonul este un material excelent pentru confecţionarea vaselor pentru dezagregare prin această tehnică, datorită rezistenţei sale ridicate la acţiunea acizilor şi a punctului de topire relativ ridicat (300°C). Teflonul este un conductor termic slab, însă este foarte transparent la radiaţiile din domeniul microundelor, astfel că amestecurile din interiorul vaselor de teflon sunt încălzite direct, iar pereţii acestora acţionează ca izolatori termici.

Tabelul II.16. Dizolvarea cu agenţi complexanţi [*J.A. Dean, 1995*].

Substanţa	Cantitatea	Agentul complexant
AgCl	2 g	2 mL NH_3 concentrat
AgI	0,07 g	15 mL NH_4SCN 9 M + 3 mL H_2N-OH.HCl 3 %
AgCl; Ag Br; AgI	1 g	10 mL KI 4,5 M
Halogenuri de Ag	10÷300 mg	$K_3[Ni(CN)_4]$ + NH_3 7M
Ag_3PO_4	40÷600 mg	$K_3[Ni(CN)_4]$ 0,1 M (exces mic)
$BaSO_4$	10÷120 mg	EDTA 0,02 M (exces)
$BaSO_4$	2÷6 mg	10 mL EDTA 0,01 M + 150 mL NH_3 0,4 M
$CaCO_3$	1 g*	10 mL EDTA 0,05 M + 10 mL apă distilată
GeO_2 (hexagonal)	2 g	50 mL tartrat dublu de sodiu şi potasiu 20 %
HgS	0,37÷1,12 g	5 mL HI (57%) / gram HgS
HgS (cinabru)	0,25÷1 g	Na_2S (260 g $Na_2S.9H_2O$+10 g NaOH / litru; exces)
$PbSO_4$	30÷100 mg	5 porţiuni de câte 5 mL CH_3COONH_4 3 M**
Sulfat bazic de Pb	1 g	30 mL CH_3COONH_4 30 %
$PbCO_3$ (ceruzit)	1 g	Soluţie amoniacală de acid ascorbic
$PbMoO_4$	1 g	25 mL Tartrat de sodiu şi potasiu 50 %
$RaSO_4$	-	Soluţie amoniacală de EDTA 3÷5 % (cu fierbere)
Se	0,5÷1 g	100 mL KCN 2 %
UF_3 (hidrat)	-	Fluorură de tridecilamoniu 0,2 M în CCl_4

*În 1 g concentrat de fluoruri. EDTA – acid etilendiaminotetraacetic. **Extracţie pentru metalele alcaline.

Materialele anorganice (metale, ape naturale şi ape reziduale, minerale, majoritatea solurilor şi sedimentelor) sunt uşor digerate în acizi fără a genera cantităţi mari de produşi gazoşi. Probele ce conţin cantităţi mari de materiale organice, prin digestie cu microunde, generează volume relativ mari de produşi de reacţie gazoşi (ceea ce determină creşterea excesivă a presiunii în

vasul de digestie) şi multe dintre aceste materiale necesită temperaturi ridicate chiar dacă digestia are loc în acizi.

Pot fi supuse digestiei cu microunde simultan maxim 12 probe, utilizând vase de digestie cu capacitatea de 120 mL. În particular, pentru probele biologice, la care volumul de acid necesar digestiei este mai mic de 2 mL, se utilizează vase de digestie cu capacitatea de 3 mL (maxim 30 mg probă : 1,5 mL acid) sau 7 mL (maxim 70 mg probă : 3,5 mL acid).

La temperaturi mai mari de 250°C, teoretic, toate materialele polimerice tind să se descompună, să se topească sau să îşi piardă rezistenţa. Totuşi, temperaturi mai mari sunt necesare pentru digestia unor materiale organice (exemplu: poliimide) şi a majorităţii materialelor ceramice. Pentru aceste tipuri de probe, vasele de digestie sunt confecţionate din cuarţ (recomandat pentru tratamentele cu H_3PO_4 conc. şi H_2SO_4 conc., care fierb la temperaturi mai mari de 300°C), sticlă borosilicatică sau carbon vitros.

Bomba de dezagregare cu microunde. Acest dispozitiv utilizează vase de reacţie confecţionate dintr-un polimer transparent la microunde care are inserat în interior un strat de teflon. Prin construcţie, dispozitivul poate suporta presiuni > 81,66 atm. şi temperaturi interne > 200°C. Capacitatea internă a bombei de dezagregare cu microunde este de 23 mL.

Tabelul II.17. Dizolvarea cu schimbători cationici (în formă acidă) [*J.A. Dean, 1995*].

Compus	Cantitate probă	Cantitate de schimbător	Condiţii
$BaSO_4$	0,25 g	10 g	100 mL H_2O; 80÷90°C; 12 ore
$CaSO_4.2H_2O$	0,3÷0,4 g	10 g	50 mL H_2O; 25°C; 15 minute
$CaHPO_4.2H_2O$	0,2÷0,3 g	5 g	25 mL H_2O; 25°C; 15 minute
$Ca_3(PO_4)_2$	0,2 g	5 g	25 mL H_2O; 25°C; 15 minute
Apatit	0,05 g	5÷10 g	35 mL H_2O; 80°C; 1÷16 ore
Fosforite	100 g	1200 mL*	400 mL H_2O; 50°C; 20 minute
Dolomit	0,2÷0,3 g	50 mL	50 mL H_2O; 25°C; 10 minute
$CaCO_3$+$CaSO_4$	0,2÷0,3 g	50 g	300 mL H_2O; 90°C; 30 minute
$MgHPO_4$	0,2÷0,3 g	5 g	25 mL H_2O; 25°C; 10÷15 minute
Borat de Mg**	50 g	400 mL	350 mL H_2O; 70÷80°C; 50÷60 minute
$PbSO_4$	0,1÷0,25 g	10 g	50 mL H_2O; 90÷100°C; 30 minute
$PbCl_2$	0,2÷0,4 g	5÷10 g	50 mL H_2O; 25°C; 15 minute
$RaSO_4$; $BaSO_4$	10 mg	10 mL#	60°C; 30 minute
$SrSO_4$	0,25 g	10 g	100 mL H_2O; 80÷90°C; 20 minute
UO_2HPO_4	1÷2 g	0,3 mL	0,1 mL HNO_3 0,04 M; 40°C; 1 minut

*Adaos de NaCl. **Ascarit. #Cation + schimbător anionic (1:1) în forma H^+ şi respectiv în forma HO^-.

Pentru majoritatea probelor, durata unei dezagregări complete este mai mică de 1 minut. În condiţiile în care limitele de detecţie ale metodelor de determinare a componenţilor din probă permit, cantitatea maximă de probă care poate fi dezagregată în bomba cu microunde este de cca 0,1 g [*tabelele*

II.14; 15]. Utilizarea la dezagregare a unor cantităţi mai mari de probă asigură o reprezentativitate mai bună pentru majoritatea materialelor şi o limită de detecţie superioară în special pentru microcomponenţii probelor. Limitarea cantităţii maxime de probă care poate fi dezagregată cu bomba cu microunde nu se constituie neapărat ca un dezavantaj al acestei metode.

Digestia cu microunde în vase deschise. Un astfel de digestor constă dintr-un generator de microunde, un ghid de unde pentru direcţionarea şi focalizarea radiaţiei şi o cavitate care conţine proba. Acţiunea microundelor focalizate face ca soluţiile utilizate ca agenţi de dezagregare să reacţioneze cu probele la temperaturi ridicate mult mai rapid decât în cazul tehnicilor cu încălzire convenţională. De asemenea, microundele accelerează gradul de agitare a soluţiilor, contribuind astfel la dizolvarea mai rapidă a probei.

Vasele de digestie deschise permit adăugarea reactanţilor în timpul digestiei şi sunt utilizate în cazul probelor care nu elimină produşi de reacţie gazoşi în timpul dezagregării. Prin această tehnică pot fi digerate cantităţi relativ mari de probe (maxim 20 g pentru solide şi 50÷100 mL pentru lichide). Timpul pentru digestia completă a unei probe este de cca 10÷30 minute. De obicei, dezagregarea probelor se realizează în eprubete de digestie confecţionate din sticlă borosilicatică având capacitatea de 250 mL. Încălzirea focalizată a probelor face ca eprubetele de digestie să funcţioneze ca refrigerente de reflux în timpul dezagregării. În aceste condiţii sunt reţinute aproape toate elementele volatile din probele de lucru (chiar şi Hg şi Se).

Tabelul II.18. Scheme pentru determinarea selectivă a unor grupe de elemente [*J.A. Dean, 1995*].

Procedeul de dezagregare	Elemente determinare	Ref.
HF / HNO_3 / $HClO_4$	Li, Mg, Zn, Fe	1
HF / HNO_3 / $HClO_4$	Fe, Mg, Ca, Na, K	2
Fluoborat de litiu	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K	3
HF / HNO_3 / $HClO_4$	Ba, Sr; Fe, Mg, Ca, Na, K (Li, Rb, Cs)*	4

Referinţe: [(1)]S. Abbey (1967). Geol. Surv. Canada Paper 67-37; [(2)]S. Abbey (1968). Geol. Surv. Canada Paper 68-20; [(3)]S. Abbey (1970). Geol. Surv. Canada Paper 70-23; [(4)]S. Abbey (1972). Geol. Surv. Canada Paper 71-50. *Determinare flamfotometrică.
În aceste scheme se adaugă stronţiu, ca agent de separare pentru determinarea Al, Mn, Cr, Ni, silicei (estimativ), Mg, Ca, Na, K şi Fe total. Ca agenţi tampon pentru determinarea titanului se adaugă Al, iar pentru bariu şi stronţiu se adaugă Na.

Cuptoarele încălzite cu microunde. Aceste dispozitive pot realiza încălziri la temperaturi mai mari de 1200°C pentru o gamă relativ largă de probe. Majoritatea materialelor sunt transformate în cenuşă în cca 5÷10 minute. Rezultatele sunt echivalente cu rezultatele obţinute la utilizarea cuptoarelor încălzite electric (convenţionale).

Dizolvarea asistată de ultrasunete. Viteza dezagregării cu acizi în vase deschise poate fi accelerată prin sonicare. Probele sunt dispersate pentru

a forma suspensii fine care sunt mai uşor atacate de către acizi. Formarea unor filme superficiale la interfaţa granulă / soluţie este suprimată permiţând acidului să pătrundă mai uşor în interiorul solidului. Tratamentele ultrasonice accelerează substanţial gradul de agitare a amestecului de probă şi agent de dezagregare, ceea ce determină o reducere semnificativă a timpului de dezagregare.

Pentru diferite tipuri particulare de probe şi în funcţie de obiectivele analizelor se poate proceda la dizolvarea probelor cu agenţi complexanţi [*tabelul II.16*] sau la dizolvarea cu schimbători cationici în fomă acidă [*tabelul II.17*].

II.4. ELIMINAREA INTERFERENŢELOR

O analiză cantitativă se bazează pe măsurarea unei proprietăţi corelată, direct sau indirect, cu cantitatea de component (analit) dintr-o probă supusă analizei. În condiţii ideale, nici un alt component al probei, în afara componentului urmărit, nu contribuie la măsurătoarea efectivă. În practică acest lucru este mai rar întâlnit. Ca urmare, în etapa de pregătire a probelor pentru analize, de multe ori este necesară efectuarea unor tratamente asupra probei de analizat pentru diminuarea interferenţelor pe care le pot produce anumite specii coprezente în probă asupra determinării analitului printr-o metodă dată.

II.4-1. PRINCIPII GENERALE

Eliminarea interferenţelor, prin împiedicarea sau diminuarea cât mai mult posibilă a efectelor produse de speciile coprezente într-o probă supusă analizei asupra procesului analitic de măsură, reprezintă o problemă de mare actualitate a geochimiei analitice. Cu câteva excepţii (exemple: analiza prin difracţie cu raze X, analiza spectrală în infraroşu, analiza spectrografică cu excitare în arc electric etc.), în care pentru determinarea analitului probele sunt utilizate în stare solidă, majoritatea metodelor de analiză reclamă utilizarea probelor sub formă de soluţii. În consecinţă, procedeele de eliminare a interferenţelor au fost dezvoltate pentru a satisface această cerinţă.

De obicei, problema interferenţelor se rezolvă în funcţie de natura analitului, metoda de determinare utilizată pentru acesta şi natura probei din

BCU IAŞI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

care provine analitul. În practică, în funcţie de aceste aspecte se pot aplica mai multe procedee de eliminare sau reducere a interferenţelor, cu caracter mai mult sau mai puţin general:

- modificarea controlată a condiţiilor de lucru (pH, potenţial redox, forţă ionică, temperatură, concentraţie etc.);
- modificarea stării de oxidare sau a formei de speciaţie a analitului / sau speciilor interferente în proba de analizat;
- mascarea componenţilor interferenţi prin tranformare în combinaţii complexe stabile şi inactive în raport cu o metodă de determinate dată;
- separarea componenţilor interferenţi prin precipitare / dizolvare selectivă, extracţie cu solvenţi sau prin schimb ionic.

Procedeul cel mai frecvent utilizat în practică pentru rezolvarea interferenţelor este mascarea. În esenţă, acest procedeu constă în micşorarea concentraţiilor speciilor chimice interferente sub limita de detecţie a metodei de determinare a analitului, utilizând reacţiile lor cele mai caracteristice. Mascarea se poate realiza printr-o varietate de reacţii chimice: precipitare, redox, complexare etc.

Reactivii utilizaţi pentru mascare sunt numiţi *agenţi de mascare*. Dintre agenţii de mascare, cei mai eficienţi sunt *agenţii complexanţi chelatizanţi* [*tabelele II.19; 20*]. Aceştia determină o scădere a concentraţiei speciilor interferente atât de mare, încât nu mai sunt necesare alte operaţii pentru separarea lor. Astfel devine posibilă determinarea analitului în prezenţa speciilor interferente mascate, fără separarea lor din soluţie[E.II-8].

E.II-8. Formarea ditizonatului de Hg(II) are loc la pH = 0,5 ÷ 2, iar formarea ditizonaţilor de Pb(II) şi Zn(II) se realizează la pH = 6,5 ÷ 10:

$$M^{(II)} + 2HDz \Leftrightarrow [M(Dz)_2] + 2H^+$$

în care: M(II) = Hg(II), Pb(II), Zn(II); HDz – ditizonă.
Ca urmare, mercurul se poate determina sub formă de complex cu ditizona în mediu acid, în prezenţa plumbului şi zincului, deoarece în mediu acid plumbul şi zincul nu interferă reacţia de complexare a mercurului cu ditizona.

Prin mascare, ionii interferenţi nu sunt integral eliminaţi, deoarece reacţiile utilizate pentru mascare sunt reacţii de echilibru:

$$M^{n+} + nL^- \Leftrightarrow [ML_n] \qquad \text{(II.23)}$$

în care: M^{n+} - ion interferent (jenant); L^- - agent de mascare.

La realizarea mascării se vor selecţiona parametrii operaţionali care să asigure condiţii de stabilitate maximă a complexului format, astfel că reacţia de mascare să fie predominant deplasată în sensul formării speciei complexe dintre ionul interferent şi agentul de mascare. În acest mod concentraţia speciei M^{n+} în soluţia de lucru este mult diminuată, ceea ce are drept

consecinţă o participare nesemnificativă a acestor ioni la reacţia principală care stă la baza metodei de determinare a analitului. Pentru eliberarea ulterioară a ionilor sechestraţi prin complexare, se pot utiliza diferite procedee:

- perturbarea echilibrului de complexare şi deplasarea lui în sensul eliberării speciei ionice sechestrate prin destabilizarea complexului format cu agentul de mascare,
- eliminarea agentului de mascare,
- modificarea stării de oxidare a cationului generator de complex,
- introducerea unui alt agent de complexare cu afinitatea mai mare pentru cationul sechestrat etc.

Mascarea nu se aplică numai pentru împiedicarea totală a unei reacţii, adesea aceasta se utilizează pentru a realiza un efect mediu sau slab de mascare, prin împiedicarea numai anumitor reacţii, rămânind posibile altele[E.II-9]. Trebuie precizat faptul că nu există reactivi de mascare foarte selectivi pentru o anumită specie chimică, însă există reactivi de mascare comuni pentru grupuri mici de specii chimice cu proprietăţi chimice asemănătoare (exemplu - ionul CN^- maschează cationii metalelor din grupele I şi II secundare ale sistemului periodic şi ionii altor metale tranziţionale: Fe, Co, Ni etc.). Majoritatea agenţilor de mascare uzuali sunt baze Brönsted tari, ceea ce înseamnă că puterea lor de mascare depinde foarte mult de pH [*tabelul II.21*].

E.II-9. La determinarea Pb(II) cu ditizonă la pH = 6,5 ÷ 10, în prezenţa zincului (care formează şi el un ditizonat de culoare roşie în acelaşi interval de pH), zincul se poate masca prin complexare cu cianuri alcaline; în aceste condiţii ditizona (soluţie în tetraclorură de carbon) formează numai cu Pb(II) ditizonatul de plumb de culoare roşie, solubil în CCl_4:

$$Zn^{2+} + 4CN^- \Leftrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}; \quad K_{inst.} = 1.10^{-17}$$

$$Pb^{2+}_{(aq)} + 2HDz_{(CCl_4)} \Leftrightarrow [Pb(Dz)_2]_{(CCl_4)} + 2H^+_{(aq)}$$

În timp ce zincul (sub formă de complex cu anionul CN^-) rămâne în stratul apos, plumbul se extrage (sub formă de complex cu ditizona) în stratul de tetraclorură de cabon, care se colorează în roşu. Cele două straturi se pot separa uşor cu o pâlnie de separare. Plumbul se determină în soluţia de tetraclorură de carbon, iar zincul se determină în soluţia apoasă, tot cu ditizonă, după demascarea acestuia cu aldehidă formică:

$$H_2[Zn(CN)_4] + 4CH_2O + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 4H_2C(OH)CN$$

$$ZnCl_{2(aq)} + 2HDz_{(CCl_4)} \Leftrightarrow [Zn(Dz)_2]_{(CCl_4)} + 2HCl_{(aq)}$$

În ceea ce priveşte mascarea anionilor, agenţii de mascare sunt mai puţin numeroşi. În general, cationii nu pot fi utilizaţi ca agenţi de mascare pentru anioni (aşa cum anionii sunt utilizaţi ca agenţi de mascare pentru

cationi). De regulă, agenţii de mascare pentru anioni nu sunt agenţi complexanţi, ci produc distrugerea sau modificarea completă a anionilor (exemple: CN^- se transformă în cianhidrină; NO_3^- se distruge cu NH_4Cl, uree sau se transformă în săruri de diazoniu cu acid sulfanilic).

În cazul reacţiilor organice, agenţii de mascare au în general rol de blocare protectoare a unor grupe funcţionale din moleculele organice prin diferite tipuri de reacţii (exemplu: acilarea aminelor aromatice primare, în vederea nitrării nucleului aromatic, este de fapt o reacţie de mascare a grupării amino; aceasta este astfel protejată de acţiunea oxidantă a HNO_3).

Mascarea se poate realiza şi prin reacţii redox – exemplu: în cazul unui amestec de Fe^{3+} şi Co^{2+}, fierul interferă determinarea cobaltului cu tiociant; în aceste condiţii fierul poate fi mascat prin reducere la Fe(II) cu acid ascorbic (clorhidrat de hidroxilamină sau hidrazină), Fe(II) nereacţionând cu tiocianatul.

II.4-2. PROCEDEE DE MASCARE

• Se adaugă agentul de mascare la soluţia de lucru înaintea determinării, cu scopul de a masca ionul interferent sub forma unui complex foarte stabil, în timp ce analitul formează cu agentul de mascare un complex mai puţin stabil. În acest mod ionul interferent nu poate participa (sau participă într-o măsură foare mică) la reacţia fundamentală care stă la baza metodei de determinare. Acest procedeu se mai poate aplica într-un mod, şi anume, se determină în bloc suma tuturor ionilor existenţi în soluţia de lucru şi apoi se adaugă agentul de mascare care fixează numai ionul interferent, eliberând o cantitate echivalentă din reactivul utilizat la determinare. Ulterior se determină, printr-o metodă adecvată, cantitatea de reactiv eliberată şi apoi se calculează conţinutul analitului în probă.

• Se utilizează agenţi de mascare capabili să modifice starea de oxidare a ionilor interferenţi. Exemple: dacă ionul interferent este Cr(III), acesta se poate masca prin oxidare la Cr(VI) cu H_2O_2; ionii Fe(III) şi Hg(II) se pot masca prin reducere în mediu acid cu acid ascorbic: $F^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$; $Hg^{2+} \rightarrow Hg^{o}$. Ionul Cu(II) se poate masca prin reducere la Cu(I) cu cisteină.

• Un alt procedeu de mascare are la bază diferenţele dintre vitezele reacţiilor de complexare ale analitului şi ionilor interferenţi. Exemplu: la determinarea Fe(III) cu EDTA în prezenţa Cr(III), viteza de complexare a Cr(III) cu EDTA este foarte mică, astfel că determinarea Fe(III) se poate face direct în prezenţa Cr(III).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.19. Agenţi de mascare pentru diferite elemente [*L. Roman şi O. Bârzu, 1979* – cu modificări].

Element	Agent de mascare
Ag	Br^-, citrat, Cl^-, CN^-, I^-, NH_3, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, tiouree, acid tioglicolic, dietilditiocarbamat, tiosemicarbazidă, bis(2-hidroxietil)ditiocarbamat
Al	CH_3-COO^-, acetilacetonă, BF_4^-, citrat, $C_2O_4^{2-}$, EDTA, F^-, formiat, acid 8-hidroxichinolin-5-sulfornic, manitol, 2,3-dimercaptopropanol, HO^-, salicilat, sulfosalicilat, tartrat, trietanolamină, tiron
As	Citrat, 2,3-dimercaptopropanol, $NH_2OH.HCl$, HO^-, S_2^{2-}, tartrat
Au	Br^-, CN^-, NH_3, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, tiouree
Ba	citrat, acid ciclohexandiaminotetraacetic, N,N'-dihidroxietilglicină, EDTA, F^-, SO_4^{2-}, tartrat
Be	acetilacetonă, citrat, EDTA, F^-, sulfosalicilat, tartrat
Bi	citrat, Cl^-, 2,3-dimercaptopropanol, ditizonă, EDTA, I^-, HO^-, $Na_5P_3O_{10}$, SCN^-, tartrat, tiosulfat, tiouree, trietanolamină, uree
Ca	BF_4^-, citrat, N,N-dihidroxietilglicină, EDTA, F^-, fosfat, tartrat
Cd	citrat, CN^-, 2,3-dimercaptopropanol, scid dimercaptosuccinic, ditizonă, EDTA, glicină, I^-, malonat, NH_3, 1,10-fenantrolină, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, tartrat
Ce	citrat, N,N-dihidroxietilglicină, EDTA, F^-, PO_4^{3-}, agenţi reducători (acid ascorbic), tartrat, tiron
Co	citrat, CN^-, dietiditocarbamat, 2,3-dimercaptopropanol, dimetilglioximă, etilendiamină, EDTA, F^-, glicină, H_2O_2, NH_3, NO_2^-, 1,10-fenantrolină, $Na_5P_3O_{10}$, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, tartrat
Cr	CH_3-COO-, (reducere cu) acid ascorbic+KI, citrat, N,N-hihidroxietilglicină, EDTA, F^-, formiat, $NaOH+H_2O_2$, oxidare la CrO_4^{2-}, $Na_5P_3O_{10}$, sulfosalicilat, tartrat, trietanolamină, tiron
Cu	Acid ascorbic+KI, citrat, CN^-, dietilditiocarbamat, 2,3-dimercaptopropanol, etilendiamină, EDTA, glicină, hexacianocobalt (III), hidrazină, I^-, NaH_2PO_2, $NH_2OH.HCl$, NH_3, NO_2^-, 1,10-fenantrolină, S^{2-}, $SCN^-+SO_3^{2-}$, sulfosalicilat, tartrat, acid tioglicolic, tiosemicarbazidă, tiocarbohidrazidă, tiouree
Fe	Acetilacetonă, (reducere cu) acid ascorbic, $C_2O_4^{2-}$, citrat, CN^-, 2,3-dimercaptopropanol, EDTA, F^-, NH_3, $NH_3OH.HCl$, HO^-, oxină, 1,10-fenantrolină, 2,2'-bipiridil, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{2-}$, S^{2-}, SCN^-, $SnCl_2$, $S_2O_3^{2-}$, acid sulfamic, sulfosalicilat, tartrat, acid tioglicolic, tiouree, tiron, trietanolamină, tritiocarbonat.
Ga	Citrat, Cl^-, EDTA, HO^-, oxalat, sulfosalicilat, tartrat
Ge	F^-, oxalat, tartrat
Hf	Arsenzo, CO_3^{2-}, citrat, $C_2O_4^{2-}$, acid ciclohexan-1,2-diaminotetraacetic, EDTA, F^-, H_2O_2, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{2-}$, pirogalol, acid chinalizarinsulfonic, salicilat, $SO_4^{2-}+H_2O_2$, sulfosalicilat, tartrat, trietanolamină
Hg	Acetonă, (reducere cu) acid ascorbic, citrat, Cl^-, CN^-, 2,3-dimercaptopropan-1-ol, EDTA, fromiat, I^-, SCN^-, SO_3^{2-}, tartrat, tiosemicarbazidă, tiouree, trietanolamină
In	Cl^-, EDTA, F^-, SCN^-, tartrat, tioure, trietanolamină
Ir	Citrat, CN^-, SCN^-, tartrat, tiouree
La	Citrat, EDTA, F-, oxalat, tartrat, tiron
Mg	Citrat, $C_2O_4^{2-}$, acid ciclohexan-1,2-diaminotetraacetic, N,N-dihidroxietilglicină, EDTA, F^-, glicool, hexametafosfat, HO^-, $P_2O_7^{2-}$, trietanolamină
Mn	Citrat, CN^-, $C_2O_4^{2-}$, 2,3-dimercaptopropanol, EDTA, F^-, $Na_5P_3O_{10}$, oxidare la MnO_4^-, $P_2O_7^{4-}$, reducere la Mn(II) cu $NH_2OH.HCl$ sau hidrazină,

	sulfosalicilat, tartrat, trietanolamină, trifosfat, tiron
Mo	Acetilacetonă, acid ascorbic, citrat, $C_2O_4^{2-}$, EDTA, F^-, H_2O_2, hidrazină, manitol, $Na_5P_3O_{10}$, $H_2NOH.HCl$, oxidare la molibdat, SCN^-, tartrat, tiron trifosfat
Nb	Citrat, $C_2O_4^{2-}$, F-, H_2O_2, HO^-, tartrat
Nd	EDTA
NH_4^+	HCHO
Ni	Citrat, CN^-, N,N-dihidroxietilglicină, dimetilglioximă, EDTA, F^-, glicină, malonat, $Na_5P_3O_{10}$, NH_3, 1,10-fenantrolina, SCN^-, sulfosalicilat, acid tioglicolic, trietanolamină, tartrat
Np	F^-
Os	CN^-, SCN^-, tiouree
Pa	H_2O_2
Pb	CH_3-COO^-, $(C_6H_5)_4AsCl$, citrat, 2,3-dimercaptopropanol, EDTA, I^-, $Na_5P_3O_{10}$, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, tartrat, tiron, clorură de tetrafeniarsoniu, trietanolamină, acid tioglicolic
Pd	Acetilacetonă, citrat, CN^-, EDTA, I^-, NH_3, NO_2^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, tartrat, trietanoamină
Pt	Citrat, CN^-, EDTA, I^-, NH_3, NO_2^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, tartrat, uree
Pu	Reducere la Pu(IV) cu acid sulfamic
REE	$C_2O_4^{2-}$, citrat, EDTA, F^-, tartrat
Re	Oxidare la perrenat
Rh	Citrat, tartrat, tiouree
Ru	CN^-, tiouree
Sb	Citrat, 2,3-dimercaptopropanol, EDTA, I^-, HO^-, oxalat, S^{2-}, S_2^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, tartrat, trietanolamină
Sc	Acid ciclohexan-1,2-diaminotetraacetic, F^-, tartrat
Se	Citrat, F^-, I^-, agenţi reducători, S^{2-}, SO_3^{2-}, tartrat
Sn	Citrat, $C_2O_4^{2-}$, 2,3-dimercaptopropanol, EDTA, F^-, I^-, HO^-, oxidare cu apă de brom, PO_4^{3-}, tartrat, trietanolamină, acid tioglicolic
Sr	Citrat, N,N-dihidroxietilglicină, EDTA, F^-, SO_4^{2-}, tartrat
Ta	Citrat, F^-, H_2O_2, HO^-, oxalat, tartrat
Te	Citrat, F^-, I^-, agenţi reducători, S^{2-}, SO_3^{2-}, tartrat
Th	CH_3-COO^-, acetilacetonă, citrat, EDTA, F^-, SO_4^{2-}, acid 4-sulfobenzensulfonic, acid sulfosalicilic, tartrat, trietanolamină
Ti	Acid ascorbic, citrat, F-, gluconat, H_2O_2, manitol, $Na_5P_3O_{10}$, HO^-, SO_4^{2-}, acid sulfosalicilic, tartrat, trietanolamină, tiron
Tl	Citrat, Cl^-, CN^-, EDTA, HCHO, hidrazină, $H_2NOH.HCl$, oxalat, tartrat, trietanolamină
U	Citrat, $(NH_4)_2CO_3$, $C_2O_4^{2-}$, EDTA, F^-, H_2O_2, hidrazină+trietanolamină, PO_4^{3-}, tartrat
V	(reducere cu) acid ascorbic, hidrazină sau $H_2HOH.HCl$; CN-, EDTA, F^-, H_2O_2, manitol, oxidare la vanadat, trietanolamină, tiron
W	Citrat, F^-, H_2O_2, hidrazină, $Na_5P_3O_{10}$, $H_2HOH.HCl$, $C_2O_4^{2-}$, SCN^-, tartrat, tiron, PO_4^{3-}, oxidare la wolframat
Y	Acid ciclohexan-1,2-diaminotetraacetic, F^-
Zn	Citrat, N,N-dihidroxietilglicină, 2,3-dimercaptopropanol, ditizonă, EDTA, F^-, glicerol, glicool, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $Na_5P_3O_{10}$, NH_3, HO^-, SCN^-, tartrat, trietanolamină
Zr	Arsenzo, CO_3^{2-}, citrat, $C_2O_4^{2-}$, acid ciclohexan-1,2-diaminotetraacetic,

BCU UNIVERSITY LIBRARY

	EDTA, F^-, H_2O_2, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{2-}$, pirogalol, acid chinalizarinsulfonic, salicilat, $SO_4^{2-}+H_2O_2$, sulfosalicilat, tartrat, trietanolamină

REE – elemente rare în crusta terestră.

• Ionul interferent se poate transforma (de ex.: prin precipitare) într-o formă care nu mai jenează reacţia principală care stă la baza metodei de determinare, fără a fi necesară eliminarea lui din soluţie. Exemplu: la determinarea Ca(II) în prezenţa Mg(II), se poate adăuga soluţie de NaOH până la pH = 12, condiţii în care Mg(II) precipită cantitativ sub formă de $Mg(OH)_2$; în aceste condiţii, concentraţia Mg(II) în soluţie este mai mică de 10^{-6} M, astfel că determinarea Ca(II) se poate realiza în prezenţa Mg(II) fără a fi necesară eliminarea acestuia din soluţia de lucru.

• Mascarea reactivităţii chimice. Reacţiile de mascare prin complexare pot avea efecte favorabile sau nefavorabile asupra reacţiilor unor ioni metalici, în sensul că procesele de mascare pot micşora capacitatea de reacţie atât de mult, încât reacţia să fie împiedicată. Prin complexare se poate modifica şi reactivitatea ligandului, mai ales când acesta formează cu ionul metalic complecşi chelaţi. Dacă în procesul de coordinare a ligandului la ionul metalic sunt implicate perechi de electroni ai ligandului (de la atomul donor), unele reacţii caracteristici ale ligandului pot fi întârziate sau împiedicate. Coordinarea liganzilor poate determina şi alte efecte, ca modificarea conformaţiei moleculelor, a densităţii electronice la centrele reactive ale liganzilor, a potenţialului redox a ligandului etc., efecte care pot modifica reactivitatea ligandului (acido-bazică, redox etc.).

• Mascarea cinetică a reacţiilor. Această metodă se bazează pe titrarea catalitică a unor microcantităţi de ioni sau molecule, capabile să mascheze un catalizator al unei reacţii în anumite condiţii experimentale. Ca urmare, în această categorie de metode de mascare sunt cuprinse metodele de titrare a unui inhibitor cu o soluţie a unui catalizator sau invers. Ca metodă de indicare a echivalenţei se utilizează chiar activitatea catalitică asupra substratului. În cadrul reacţiilor bazate pe acest principiu, este necesar să se formeze complecşi foarte stabili sau precipitate foarte greu solubile, astfel reacţiile nu decurg cantitativ.

Alte metode de mascare: mascarea electrochimică (utilizată mai ales în polarografie), mascarea prin inhibarea catalitică a formării unor complecşi etc.

Alegerea agenţilor de mascare nu este chiar atât de simplă, deoarece este necesar să se ţină cont de o serie de factori calitativi şi cantitativi, care rezultă din proprietăţile ionilor generatori de complecşi şi din ale liganzilor. Pe de altă parte, pentru alegerea corectă a agenţilor de mascare, trebuie să se ţină cont de principiile fundamentale care guvernează procesele de echilibru prin care se realizează mascarea unei anumite specii în anumite condiţii.

BIBLIOTECA UNIVERSITARA

Tabelul II.20. Agenţi de mascare pentru anioni şi molecule neutre [*L. Roman şi O. Bârzu, 1979* – cu modificări].

Anion / moleculă neutră	Agent de mascare
Acid boric	F-, glicol, manitol, tartrat, alţi hidroxiacizi
Br^-	Hg(II)
Br_2	Fenol, acid sulfosalicilic
BrO_3^-	Reducere cu arsenit, hidrazină, sulfit sau tiosulfat
CrO_4^{2-}	Reducere cu arsenit, acid ascorbic, hidrazină, hidroxilamină, sulfit sau tiosulfat
Citrat	Ca(II)
Cl^-	Hg(II), Sb(III)
Cl_2	Sulfit
ClO_3^-	Tiosulfat
ClO_4^-	Hidrazină, sulfit
CN^-	HCHO, Hg(II), ioni ai metalelor tranziţionale
EDTA	Cu(II)
F^-	Al(III), Be(II), H_3BO_3, Fe(III), Th(IV), Ti(IV, Zr(IV)
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	Arsenit, acid ascorbic, hidrazină, hidroxilamină, tiosulfat
Acid germanic	Glucoză, glicerol, manitol
I^-	Hg(II)
I_2	Tiosulfat
IO_3^-	Hidrazină, sulfit, tiosulfat
IO_4^-	Arsenit, hidrazină, molibdat, sulfit, tiosulfat
MnO_4^-	Reducere cu arsenit, acid ascorbic, azide, hidrazine, hidroxilamine, acid oxalic, sulfit sau tiosulfat
MoO_4^{2-}	Citrat, F^-, H_2O_2, oxalat, tiocianat + Sn(II)
NO_2^-	Co(II), acid sulfamic, acid sulfanilic, uree
Oxalat	Molibdat, permanganat
Fosfat	Fe(III), tartrat
S	CN^-, S^{2-}, sulfit
S^{2-}	Permanganat + H_2SO_4
Sulfat	Cr(III) la cald
Sulfit	HCHO, Hg(II), permanganat + H_2SO_4
SO_6^{2-}	Acid ascorbic, hidoxilamină, tiosulfat
Se şi anionii acestuia	Diaminobenzidine, sulfură, sulfit
Te	I^-
Wolframat	Citrat, tartrat
Vanadat	Tartrat

II.4-3.
EFICIENŢA MASCĂRII ŞI SELECTIVITATEA REACŢIILOR CHIMICE

Utilizarea eficientă a agenţilor de mascare impune scăderea concentraţiei ionilor metalici (sau a altor specii chimice) la un nivel foarte mic, astfel încât aceştia să nu mai dea reacţiile lor cele mai caracteristice. Pentru

aceasta este necesar ca valoarea constantei condiţionale să fie mai mică decât 100 (în aceste condiţii reacţia poate fi considerată complet mascată), iar pe de altă parte mascarea nu poate fi considerată cantitativă, dacă logaritmul constantei condiţionale este mai mic decât 7.

Pentru aprecierea gradului de mascare a unei reacţii şi a selectivităţii unor reacţii de complexare în prezenţa unui agent de mascare complexant, se pot utiliza factorii de mascare (M.F.) şi factorii de selectivitate (S.F.) definiţi prin relaţiile:

$$M.F. = \frac{(-\log[M_A])^2}{-\log[M]} = \frac{pM_A^2}{pM} \qquad \text{(II.24)}$$

$$S.F. = \frac{(-\log[M])^2}{-\log[M]} = \frac{pM^2}{pM} \qquad \text{(II.25)}$$

în care: [M] – concentraţia ionilor metalici liberi (care provin din disocierea complexului format în reacţia principală); $[M_A]$ – concentraţia ionilor metalici care provin din disocierea complexului format în reacţia de mascare.

Efectul de mascare este cu atât mai puternic (mai eficient), cu cât valoarea factorului de mascare este mai mare şi valoarea factorului de selectivitate este mai mică, şi invers. Utilizând valorile factorilor de mascare şi de selectivitate se poate prevedea dacă un agent de mascare este eficient sau nu în mascarea unei reacţii. Calculul valorilor factorilor de mascare şi de selectivitate impune cunoaşterea concentraţiei ionului metalic [M], care se determină din constantele condiţionale de echilibru sau din cele termodinamice, corectate cu factorii de competitivitate ai reacţiilor.

II.4-4. AGENŢI DE MASCARE

Agenţii de mascare sunt de regulă agenţi complexanţi care împiedică o anumită reacţie, permiţând desfăşurarea alteia. Pentru aprecierea eficienţei unei reacţii de mascare se utilizează factorul de mascare şi indicele de mascare. Într-o anumită reacţie de complexare, mascarea cu un anumit agent complexat are loc numai dacă I.M. > log K', adică dacă valoarea I.M. este cu câteva ordine de mărime mai mare decât constanta condiţională de stabilitate a complexului, a cărui formare trebuie împiedicată prin mascare. Dacă I.M. << log K', mascarea reacţiei de complexare nu se poate realiza. În general, un anumit agent de mascare nu acţionează numai asupra unui anumit ion, ci asupra unor grupuri de ioni asemănători, din care cauză mascarea are de regulă o selectivitate ridicată, însă o specificitate mai redusă.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR

Tabelul II.21. Valorile pK ale agenţilor de mascare [*L. Roman şi O. Bârzu, 1979* – cu modificări].

Agent de mascare	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
Acetilacetona	4,7			
Acid acetic	8,9			
Acid aminoacetic	9,7	2,5		
Acid ascorbic	11,3	4,1		
Acid boric	9,1			
Acid cianhidric (sare de K)	9,2			
Acid citric	6,1	4,4	3,0	
Acid ciclohexadiaminotetraacetic	11,8	6,2	3,6	2,5
Acid dimercaptosuccinic	10,8	8,9	3,5	2,7
Acid etilendiaminotetraacetic	10,3	6,2	2,8	2,1
Acid fenilarsonic	2,1			
Acid fluorhidric	3,1			
Acid fosforic	11,9	6,9	2,0	
Acid gluconic	3,9			
Acid glutamic	9,2	4,0	2,2	
Acid 2-hidroxietilendiaminotetraacetic	9,8	5,4	2,7	
Acid 8-hidroxichinolein-5-sulfonic	8,4	3,8		
Acid imidoacetic	9,5	2,7		
Acid lactic	3,8			
Acid malic	4,7	3,2		
Acid malonic	5,4	2,7		
Acid β-mercaptopropionic	4,9			
Acid nitriloacetic	9,8	2,6	2,0	
Acid oxalic	4,0	1,1		
Acid pirofosforic	8,5	6,1	2,5	1,0
Acid salicilic	13,1	2,9		
Acid sulfosalicilic	11,6	22,6		
Acid sulfhidric	14	6,9		
Acid tartric	4,1	2,9		
Acid tioglicolic	10,2	3,4		
Acid tiosulfuric (sare de sodiu)	1,4			
Amoniac	9,4			
α,α'-dipiridil	4,4			
1,2-Diaminopropan	10,0	6,9		
Dietilentriamina	10	9,2	4,4	
Dimercaptopropanol	10,6	8,6		
Etanolamină	9,7			
Etilendiamină	10,1	7,3		
1,10-Fenantrolină	5,0			
Hidroxilamină	6,2			
Pentametilenhexamina	10,3	9,8	9,2	8,6
Peroxid de hidrogen	11,7			
Tetraetilenpentamina	9,5	9,1	8,1	4,7
Tenoiltrifluoracetona	6,1			
Tiouree	2,0			
Tiron	12,7	7,7		
Triaminotrietilena	10,4	9,7	8,6	

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Trietanolamina	7,8			
Trietilentetramina	10,0	9,3	6,8	3,4

Caracteristicile unui ligand care îi permit utilizarea ca agent de mascare într-o reacţie depind în mare măsură de aceiaşi factori de care depinde stabilitatea complecşilor (în special de natura atomilor donori prin care ligandul se leagă de ionul metalic şi valoarea pK_a a grupelor ionizabile din molecula ligandului). În general, efectul maxim de mascare se obţine la valori ale pH-lui mai mari decât valoarea maximă a pK_a a liganzilor. Ca urmare, găsirea celui mai potrivit agent de mascare depinde de pK_a, constanta de stabilitate a complexului care se formează (dependentă la rândul ei de natura atomilor donori) şi, în mai mică măsură, de efectele sterice.

Agenţi de mascare pentru cationi. În funcţie de natura atomilor donori (oxigen, azot, sulf etc.) care sunt implicaţi în formarea legăturilor metal – ligand, agenţii de mascare pentru cationi se pot clasifica astfel:

- liganzi cu atomi donori de oxigen: glicoli, polioli, acizi carboxilici (acetic, oxalic, malonic, malic, tartric, citric, gluconic etc.), orto-difenoli (pirocatechina, tiron), acidul salicilic, acidul sulfosalicilic, β-dicetone (acetilacetona şi derivaţi, dibenzoilmetanul), HO^-, H_2O_2, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} etc.;
- liganzi cu atomi donori de azot: 1,10-fenantrolina şi derivaţi; 2,2′-dipiridil; etilendiamina; trietilentetramina (trien), tetraetilenpentamina (tetren), NH_3, CN^- etc.;
- liganzi cu atomi donori de sulf: ditiolii (dimercaptopropanolul – BAL; toluen-3,4-ditiolul, unitiolul); dietilditiocarbamatul de sodiu; tritiocarbonatul de potasiu; S^{2-} etc.;
- liganzi cu atomi donori de oxigen şi sulf: acizii tioglicolici; acidul β-mercaptopropionic; acidul dimercaptosuccinic;
- liganzi cu atomi donori de azot şi sulf: ditizona, tiosemicarbazida, cisteina, mercaptoetilamina etc.;
- liganzi cu alţi atomi donori: fluoruri, cloruri, bromuri, ioduri etc.

Agenţi de mascare pentru anioni. Anionii pot fi utilizaţi ca agenţi de mascare pentru cationi, însă dintre cationi puţini pot fi utilizaţi ca agenţi de mascare pentru anioni. Aceasta deoarece reacţiile de complexare nu se pot realiza în orice condiţii. O situaţie similară se întâlneşte şi în cazul moleculelor neutre, care se utilizează ca agenţi de mascare pentru cationi. De exemplu - amoniacul se utilizează ca agent de mascare pentru Cu(II), dar mascarea inversă a amoniacului cu ioni de cupru nu este posibilă.

În general, majoritatea aşa-zişilor agenţi de mascare pentru anioni nu sunt de fapt agenţi de mascare, ci reactivi care transformă (sau chiar distrug) anionii în compuşii în care anionii au structura complet modificată (mascare prin reacţii redox).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.4-5.
DEMASCAREA REACŢIILOR

Prin demascare se înţelege procesul invers mascării, adică eliberarea ionului mascat printr-o reacţie de deplasare (sau de alt tip), astfel încât ionul eliberat să poată da din nou reacţiile sale normale. De exemplu – demascarea unui cation dintr-un complex dat se poate face cu un alt cation, care are o afinitate mai mare pentru ligandul utilizat la mascare, cationul mascat fiind astfel deplasat şi eliberat.

Procedee uzuale de demascare:

• Demascarea prin modificarea pH-lui. Această metodă se bazează pe dependenţa stabilităţii majorităţii complecşilor metalici de pH. În acest mod se pot demasca ionii din complecşii lor cu anioni ai acizilor slabi. De exemplu – demascarea ionilor Cd(II), Zn(II), Ni(II) din complecşii lor cianici se poate face prin acidularea soluţiei cu HCl.

Această comportare se poate utiliza la determinarea complexonometrică diferenţială a unor cationi. De exemplu: pentru demascarea Ba(II) din complexul BaEDTA, se modifică pH-ul soluţiei prin acidulare cu acid acetic până la pH = 5, când ionul Ba(II) eliberat dă reacţiile lui normale (cu cromat, sulfat, rodizonat etc.); cu acid acetic nu se pot demasca însă molibdenul, wolframul şi lantanidele din complecşii cu EDTA.

Tot prin modificarea pH-lui, respectiv prin acidulare, se pot demasca ionii complexaţi cu amoniac sau baze organice şi ioni hidroxil.

• Demascarea prin deplasare. Prin această metodă se pot demasca, fie cationi cu alţi cationi care manifestă o afinitate mai mare faţă de un ligand, fie anioni cu alţi anioni care manifestă o afinitate mai mare faţă de un ion metalic. De exemplu: ionul Cu(II) se poate demasca, din complexul său cu dietilditiocarbamat, cu ioni de Ag(I) sau Hg(II); ionul Ni(II) poate fi demascat, din complexul său cu ioni CN^-, în soluţie amoniacală prin deplasare cu ioni Ag(I); demascarea aluminiului, fierului, staniului, titanuluui, zirconiului din complecşii lor fluoruraţi se poate realiza cu Be(II) sau acid boric, care formează complecşii anionici $[BeF_4]^{2-}$, respectiv $[BF_4]^-$, mai stabili.

Printre numeroasele posibilităţi de demascare prin deplasare se numără şi utilizarea schimbătorilor de ioni, foma Ca(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) etc., pentru demascarea lantanidelor şi a unor ioni ai metalelor din grupele IV şi V ale sistemului periodic.

• Demascarea prin distrugerea ligandului. Această metodă de demascare constă în distrugerea chimică a ligandului, de regulă prin oxidare, sau distrugerea prin descompunere la încălzire. La distrugerea oxidativă se poate utiliza perhidrol, în prezenţa unui ion metalic drept catalizator. De

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

exemplu: demascarea Al(III) din complexul aluminotartric se poate realiza prin oxidarea tartratului cu perhidrol în prezenţa Cu(II) drept catalizator; distrugerea complecşilor tiocianici se realizează frecvent prin oxidarea tiocianatului cu perhidrol în prezenţă de Fe(III) adăugat în cantităţi mici; demascarea ionilor metalici din complecşii lor cu EDTA se realizează prin distrugerea EDTA cu permanganat în mediu acid; oxidarea EDTA din complecşii săi cu Fe(III), Bi(III), Pb(II), Cd(II) şi Ba(II) se poate face şi cu perhidrol.

• Demascarea prin transformare în complecşi inactivi. Prin acest procedeu, agentul de mascare se transformă, cu ajutorul altor reactivi, într-un compus inactiv faţă de ionii implicaţi în mascare. De exemplu – în cazul soluţiilor ce conţin ionii Zn(II), Cd(II), Ag(I), Hg(II), Co(II) şi Ni(II), dintre care trebuie să se determine zincul şi cadmiul, se procedează astfel: se maschează toţi cationii cu cianură alcalină, când se formează complecşii anionici corespunzători; se adaugă apoi aldehidă fromică pentru demascarea zincului şi a cadmiului; complecşii anionici cu Ag(I), Hg(II), Co(II) şi Ni(II) fiind mai stabili, nu se pot demasca la tratare cu aldehidă formică.

• Alte procedee de demascare. Demascarea reacţiilor se poate face în multe cazuri şi prin modificarea stării de oxidare, metodă utilizată mai ales pentru cationi. De exemplu – dacă ionul Cu(I) este mascat cu tiosulfat (complexul este foarte stabil), se poate oxida Cu(I) la Cu(II), în mediu alcalin, iar Cu(II) poate reacţiona cu PAN (piridilazonaftol), spre deosebire de Cu(I).

În unele cazuri, ligandul se poate îndepărta fizic din soluţie, de exemplu – prin volatilizare: în acest mod amoniacul poate fi îndepărtat din complecşii cu unii cationi bivalenţi şi trivalenţi; halogenurile pot fi îndepărtate în mod asemănător, dacă în prealabil soluţiile complecşilor lor sunt tratate cu acid sulfuric concentrat (se degajă astfel HF, HCl, HBr şi I_2).

O serie de anioni se pot îndepărta prin trecerea soluţiilor complecşilor lor (de exemplu: complexul Mg-citrat) prin coloane cu schimbători de ioni, în anumite condiţii de pH (pentru complexul Mg-citrat, la pH = 7). Prin această metodă se poate înlocui un ligand cu altul sau se pot descompune fără înlocuire. Acest prcedeu se poate combina cu extracţia cu solvenţi, ceea ce permite rezolvarea unor probleme de demascare şi separare.

BIBLIOGRAFIE

Alexeevski E.V., Golţ R.K., Musakin A.P. (1955). *Analiza cantitativă*. Ed. Tehnică, Bucureşti

Alimarin I.P., Fried B.I. (1962). *Microanaliza chimică cantitativă*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Becker H. (coord.) et al. (1980). *Organicum. Chimie organică practică*. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Berg E.W. (1963). *Physical and Chemical Methods of Separation*. McGraw Hill., New York.

Bicking C.A. (1960). *Principles and Methods of Sampling*. În: Treatise on Analytical Chemistry (I.M. Kolthoff and P.J. Elving, eds.), part. 1, vol. 1, chap. 6, pp. 299-359. Wiley-Interscience, New York.

Bock R. (1979). *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. International Textbook Co.

Bruland K.W., Franks R.P., Knauer G.A., Martin J.H. (1979). *Sampling and Analytical Methods for the Determination of opper, Cadmium, Zinc and Nickel at Nanogram per liter level in sea water*. Anal. Chim. Acta, 105, 233.

Bruzzoniti M.C., Sarzanini C., Mentasti E. (2000). *Preconcentration of contaminants in water analysis*. J. Chromatogr. A, 902, 289-309.

Bryden G.W., Smith L.R. (1989). *Sampling for Environmental Analysis* (Part I: Planning and Preparation. Part II: Sampling Methodology). Amer. Lab., July (1989) 30; September (1989) 19.

Buchan R.M., Soderholm S.C., Tillery M.I. (1986). *Aerosol sampling efficiency of 37-mm filter cassetes*. Am. Ind. Hyg. Ass. J., 47, 825-831.

Bulgariu D., Gavriloaiei T. (1996). *Practicum de chimie. Partea I: Analiza calitativă anorganică*. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

Bulgariu D. (coord.) (2005-2006). *Metode instrumentale de analiză în geoştiinţe* (vol. I-IV). Casa Editorială Demiurg, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Clichici O., Stoici S.D. (1986). *Cercetarea geologică a substanţelor minerale solide: îndrumar practic*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Crăiescu I., Krauss S., Constantin D. (1982). *Prepararea substanţelor minerale utile*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Crompton A.T. (1996). *Determination of Anions. A Guide for the Analytical Chemist*. Springer, Berlin

Dahl C.K., Peterson L., Esbensen K.H., Hendrik H., Pedersen F., Mortensen P.P. (2003). *Correct Sampling – A Fundamental Prerequisite for Paper Chemical Analysis – II*. Applied Chemometrics, Analytical Chemistry & Sampling Research Group (ACABS), Aalborg University. Esbjerg, Denmark (www.acabs.dk).

David V. (1997). *Controlul analitic al poluanţilor atmosferici* (curs litografiat). Universitatea Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw Hill, Inc., New York.

Demetrescu A., Tutoveanu A., Ionescu M. (1966). *Analiza tehnică a minereurilor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Energlyn L., Brealey L. (1971). *Methdos in Geochemistry and Geophysics – Analytical Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam.

Fifield F.W., Kealey D. (2000). *Principles and practice of analytical chemistry* (5 Edition). Blackwell Science Publishing, Oxford.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (Eds.). (1988). *Water Analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer-Verlag, Berlin.

Gill R. (1997). *Modern Analytical Geochemistry. An Introduction to Quantitative Analysis Tecniques for Earth, Environmental and Material Scientists*. Addison Wesley Longman Ltd., Essex, UK.

Gomez A., Leschbber R., Hermite P.L. (eds.) (1986). *Sampling Problems for Chemical Analysis of Sludge, Soil and Plants*. Elsevier Appl. Sci. Publ., London.

Gy P.M. (1992). *Sampling of heteroneious and dynamic materials: Theorie of heterogenity sampling and homogenising*. Elsevier, Amsterdam.

Hammod L.C., Pritchett W.L., Chew V. (1958). *Soil sampling in relation to soil heterogeneity*. Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 22, 548-552.

Hancock R.D. (1997). *Approaches to Predicting Stability Constants. A critical Review*. Analyst, vol. 122, 51R-58R.

Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Pretince Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw Hill, Boston.

Hetland S., Thomassen Y. (1993). *Sampling and chemical characterization of aerosols in workplace air*. Pure & Appl. Chem., vol. 65, no. 12, 2417-1422.

Hillebrand W.F. (1919). *The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks*. U.S. Geol. Surv. Bull. 700, Washington.

Jeffery P. (1983). *Metode chimice de analiză a rocilor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Kékedy L. (1982). *Chimie analitică calitativă*. Ed. Scrisul Românesc, Craiova.

Kovacheva P., Djingova R., Kuleff I. (2000). *On the reprezentative sampling of plants for multielement analysis*. Phytologia Balcanica, 6 (1), 91-102.

Kratovil B., Taylor J.K. (1981). *Sampling for Chemical Analysis*. Anal. Chem., 53, 924A-938A.

Lamé F.P.J., Derksen G.B., Honders A., Gadella M., Maas Th. (2000). Knowledge based sampling strategy for soil stockpiles. Conference Proceedings ConSoil 2000, 449-453.

Liteanu C. (1969). *Chimie analitică cantitativă. Volumetrie*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Liteanu C., Gocan S., Bold A. (1981). *Separatologie analitică*. Ed. Dacia, Cluj-Napoca.

Lodge Jr. J.P. (ed) (1989). *Mehods of Air Sampling and Analysis* (3d ed.), Lewis, Chelsea, Michigan.

Luo Y.Z., Adams M., Pawlyszyn J. (1997). *Aqueous Sample Direct Extraction and Analysis by Membrane Extraction With a Sorbent Interface*. Analyst, 122, 1461-1469.

Macarovici C.Gh. (1979). *Analiza chimică cantitativă anorganică*. Ed. Academiei RSR.

Manoliu C.I., Zugrăvescu P.Gh. (1988). *Dezagregarea sub presiune în chimia analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Markert B. (ed.) (1994). *Environmental Sampling for Trace Analysis*. Weinheim, VCH.

Markert B. (1995). *Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices*. Sci. Total. Environ., 176, 45-61.

Massart D.L., Dijkstro A., Kaufmann L. (1978). *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures*. Elsevier, London.

Mănescu S., Cucu M., Diaconescu M.L. (1978). *Chimia sanitară a mediului*. Ed. Medicală, Bucureşti.

Miller C., Miller J.N. (1993). *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood, Chichester.

Murdoch A., McKnight S.D. (eds.) (1991). *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments sampling*. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Obrejanu Gr. (editor) (1964). *Metode de cercetare a solului*. Ed. Acad. R.P.R., Bucureşti.

Pawliszyn J. (eds.) (2002). *Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory*. Elsevier, Amsterdam.

Peltzer E.T., Aford J.B., Gagosian R.B. (1984). *Methodology for sampling and analysis of lipids in aerosols from remote marine atmosphere*. Tech. Rep., Woods Hole Oceanogr. Inst.

Petersen R.G., Calvin L.D. (1998). *Sampling*. În: „Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods" (second edition; A. Klute, editor), No. 9 (Part 1) in the serie Agronomy. Amer. Soc. Of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin USA.

Peterson L., Dahl C.K., Esbensen K.H. 2003). *Correct Sampling – A Fundamental Prerequisite for Paper Chemical Analysis – I*. Applied Chemometrics, Analytical Chemistry & Sampling Research Group (ACABS), Aalborg University. Esbjerg, Denmark (www.acabs.dk).

Pietrzyk D.J., Franck C.W. (1989). *Chimie analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Pitard F.F. (1989). *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice (vol. 1: Heterogenity and Sampling, vol. 2: Sampling Correctness and Sampling Practice)*. Boca Raton: CRC Press.

Popa Gr., Croitoru V. (1971). *Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Potts P.J. (1987). *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blackie.

Pungor E. (1995). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, Boca Raton, Florida, SUA.

Ramsey M.H., Argyraki A. (1997). *Estimation of measuerement uncertainty for field sampling: implications for the classification of contaminated land*. Sci. Total Environ., 198, 243-257.

Ramsey M.H. (1998). *Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, 97-104.

Riehm H. (1956). *Méthodes de prélèvement et de préparation des échantillons*. În: „Organisation rationalisation del'analyse des soils". O.E.C.E., Paris.

Roman L., Bârzu O. (1979). *Implicaţii biomedicale ale combinaţiilor complexe*. Ed. Dacia, Cluj Napoca.

Smales A.A., Wager L.R. (eds.) (1960). *Methods in Geochemistry*. Interscience, New York.

Shapiro L., Brannock W.W. (1962). *Rapid analysis of silicate, carbonate, and phosphate rocks*. U.S. Geol. Surv. Bull., 1144-A, U.S. Gov. Print. Office, Washington.

Shapiro L. (1975). *Rapid analysis of silicate, carbonate, and phosphate rocks*. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 597.

Sibilia J.P. (1996). *A Guido to Materials Characterization and Chemical Analysis* (Second Editon). Wiley-VCH, New York.

Smoth M.G., Cresser M.S. (2003). *Soil & Environmental Analysis. Modern Instrumental Techniques* (Third Edition). Marcel Dekker, New York.

Thompson M., Potel D.K. (1999). *Estimating sampling bias by using paired samples*. Anl. Commun., 36, 247-258.

Tofan L., Bulgariu L., Toma O. (2007). *Biochimie analitică. Vol. I: Metode chimice de analiză. Metode de separare şi concentrare*. Casa Editorială Demiurg, Iaşi.

Toggart J.E. (2002). *Analytical Methods for chemical analysis of geologic and other materials*. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-02230, ver. 5.0 [available online at URL http://pubs.usgs.gov/of/2002/ofr-02-0223].

Smyth M.R. (eds.) (1992). *Chemical Analysis in Complex Matrices*. Englewood Cliffs: Pretince Hall.

Vicent J.H. (1998). *Aerosol Sampling. Science and Practice*. Jhon Wiley & Sons, New York.

Vlănţoiu Gh., Petrescu C., Marian V. (1985). *Chimie analitică şi analize tehnice*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. van Nostrand comp., New York.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

Dicţionarul Hütte. Manualul inginerului – fundamente (ed. A 29-a) (1989). Ed. Tehnică, Bucureşti.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.
METODE DE SEPARARE ŞI CONCENTRARE

Datorită complexităţii chimico-structurale ale acestora, analiza probelor geologice nu se poate realiza prin determinarea directă a componenţilor, în condiţii de coprezenţă. Aceasta deoarece, pe de o parte nu există reactivi analitici (în cazul metodelor chimice) a căror selectivitate să nu fie influenţată de interferenţe şi, pe de altă parte, nici un aparat analitic, oricât de performant ar fi, nu poate da un semnal analitic neperturbat de componenţii coprezenţi în proba analizată. În general, nici o metodă de analiză nu conduce la o estimare corectă a componenţilor, fără să fie precedată de o separare. Cu cât proba supusă analizei este mai complexă, cu atât analiza este mai dificilă şi practic este foarte greu de abordat fără o prealabilă izolare pe fracţiuni.

III.1.
PRINCIPII GENERALE

Introducerea etapei de separare şi concentrare în strategia experimentală a unei analize este condiţionată de natura probei studiate, obiectivele urmărite prin analiză şi metodele de determinare utilizate pentru analit. Desigur, în unele cazuri etapa de separare nu este necesară, sau chiar este contraindicată (exemplu – cazul analizelor de speciaţie). De asemenea, separarea nu constituie totdeauna o etapă distinctă a metodologiei de lucru. Există metode de analiză în care separarea analitului se realizează simultan cu determinarea acestuia (exemple – unele dintre metodele cromatografice).

III.1-1.
PROBLEMATICA METODELOR DE SEPARARE ŞI CONCENTRARE

Separarea poate fi considerată ca un pretratament aplicat probei de analizat, motiv pentru care o serie de cercetători includ separarea în etapa de sampling a analizelor. Ideea nu este însă unanim agreată de cercetători.

În practica analitică, metodele de separare au două obiective principale:

- eliminarea din probe a componenţilor interferenţi – în acest caz separarea conduce la o creştere a selectivităţii metodelor de analiză;
- preconcentrarea (cu sau fără eliminarea simultană a interferenţelor) analitului din proba de analizat până la valori ale conţinutului acestuia mai mari decât limita de detecţie a metodei utilizate pentru determinare.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aproape toate metodele de separare se bazează pe izolarea componenţilor în faze distincte prin procese selective. Astfel, o separare ideală a doi componenţi „A" şi „B", coprezenţi într-o fază omogenă, constă în izolarea lui „A" într-o fază care îl exclude pe „B" şi transferarea componentului „B" într-o fază care îl exclude pe „A".

Un proces de separare poate fi reprezentat printr-o succesiune de trei procese (etape) succesive [*figura III.1*]:

(i) în prima etapă se porneşte aproape totdeauna de la o fază omogenă la care se ajunge printr-un procedeu fizic sau chimic (exemplu: topire; solubilizare etc.);

(ii) în etapa a doua prin procedee chimice (exemplu: precipitare) sau fizice (exemplu: adăugarea unui solvent nemiscibil cu apa care poate extrage un component; ridicarea temperaturii până la volatilizarea unui component) se transformă sistemul iniţial într-un sistem heterogen;

(iii) în ultima etapă se separă printr-un procedeu adecvat (de obicei prin operaţii mecanice sau fizice, mai rar chimie) fazele sistemului heterogen.

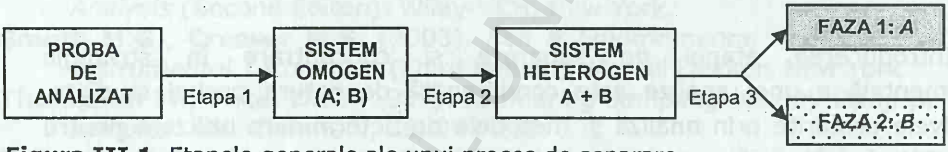


Figura III.1. Etapele generale ale unui proces de separare

În foarte puţine cazuri se poate realiza o separare cantitativă prin trecerea unuia dintre componenţi dintr-o fază în alta într-o singură etapă. Utilizând aceeaşi operaţie de separare de mai multe ori aplicată, pe fazele anterior separate, sau utilizând o succesiune bine determinată de procedee de separare diferite, se poate obţine un grad de separare acceptabil din punct de vedere analitic.

În funcţie de procesele care stau la bază, metodele de separare pot fi încadrate în trei categorii [*C. Liteanu et al.*, 1981]:

(i) metode de separare bazate pe echilibrul interfazic – care valorifică diferenţa între proprietăţile de repartiţie a componenţilor unui amestec între două faze nemiscibile în contact;

(ii) metode de separare bazate pe viteza de transport – care valorifică proprietăţile cinetice ale componenţilor dintr-un amestec şi includ vitezele de difuzie prin bariere (membrane), vitezele de migrare şi distribuţie în câmp electric, magnetic, termic sau gravitaţional;

(iii) metode de separare bazate pe natura procesului.

Cea mai mare parte dintre metodele de separare presupun stabilirea unor echilibre interfazice, ale căror modificări dirijate sunt consecinţă a

variaţiilor condiţiilor externe. Pentru atingerea obiectivului principal, de estimare a componenţilor dintr-o probă, se impune realizarea unor stări de echilibru care să permită izolarea lor în faze adecvate cu metodele de determinare. În practică, principalele problem sunt legate de stabilirea şi controlul stărilor de echilibru optime pentru sistemele analitice studiate. Descrierea acestor stări de echilibru se poate realiza prin relaţii cantitative, în baza cărora se realizează aplicarea în practică.

III.1-2.
CLASIFICAREA METODELOR DE SEPARARE ŞI CONCENTRARE

Practica analitică în geoştiinţe cuprinde trei aspecte majore: analiza calitativă, analiza cantitativă şi analiza structurală, care vizează, atât componenţii mineralogici, cât şi componenţii chimici ai probelor. În consecinţă, metodele de separare şi concentrare în geochimia analitică pot fi încadrate în două grupe principale:

- metode de separare şi concentrare a mineralelor;
- metode de separare şi concentrare a componenţilor chimici.

Această clasificare este bazată aproape exclusiv pe consideraţii de ordin practic, scopul ei fiind unul metodologic. Deşi nu reflectă în mod explicit criteriile uzuale de clasificare a metodelor de separare şi concentrare, diferenţierea propusă de autor este susţinută de o serie de argumente care rezultă din metodologiile specifice de analiză a probelor geologice.

Tabelul III.1. Clasificarea metodelor de separare în funcţie de modul în care se desfăşoară procesul de distribuţie interfazică [*E. Jercan, 1983*].

Distribuţia se realizează:		Gaz	Lichid	Solid
În întreaga masă a fazelor	Lichid	• Absorbţie • Condensare • Distilare • Cromatografie gaz-lichid	• Extracţie lichid-lichid • Cromatografie lichid-lichid	• Cristalizare • Schimb ionic* • Excludere moleculară • Precipitare • Extracţie cu solvenţi
	Solid	Sublimare	-	-
La interfaţa fazelor	Solid	• Adsorbţie • Cromatografie solid-gaz	• Adsorbţie • Cromatografie solid-lichid • Topire zonală	-

**Cu răşini schimbătoare de ioni.*

Metodele de separare au la bază proprietăţi şi mecanisme extrem de variate, ceea ce face practic imposibilă încadrarea lor în clasificări unitare,

general valabile. Pentru clasificarea metodelor de separare trebuie să se ţină cont de următoarele aspecte:

(**i**) dacă metodele implică etape de echilibru discrete sau etape de neechilibru continue;

(**ii**) tipul echilibrelor omogene sau heterogene care stau la bază;

(**iii**) natura probei supusă separării;

(**iv**) scopul urmărit prin separare (determinare calitativă sau cantitativă, fracţionare, preconcentrare, purificare etc.).

Tabelul III.2. Clasificarea metodelor de separare după procesele care stau la baza metodei [adaptare după *C. Liteanu et al., 1981*].

A. Metode de separare bazate pe echilibrul în faze

Caz-lichid	Gaz-solid	Lichid-Lichid	Lichid-solid
• Distilare • Cromatografie gaz-lichid • Fracţionarea spumelor	• Adsorbţia • Cromatografia gaz-solid • Sublimarea	• Extracţie • Cromatografie lichid-lichid • Excluziunea • Flotaţia ionică • Fracţionarea prin curgerea în câmp	• Cromatografie lichid-solid; prin excluziune sterică; de afinitate • Precipitarea • Topirea zonală • Cristalizarea fracţionată • Schimb ionic • Adsorbţie • Compuşi de incluziune • Extracţia capilară

B. Metode de separare bazate pe viteza de transport

Separarea bazată pe bariere	Separarea bazată pe câmpuri	Alte metode de separare
• Filtrare prin membrane • Dializa • Electrodializa • Electroosmoza • Osmoza inversă	• Electroforeza • Ultracentrifugarea • Difuzie termică • Spectrometrie de masă	• Distilare moleculară • Degradare enzimatică* • Distilare distructivă*

C. Metode de separare bazate pe natura procesului

Mecanic	Fizic	Chimic
• Dializa • Cromatografia prin excludere sterică • Formarea compuşilor de incluziune • Filtrarea şi ultrafiltrarea • Centrifugarea • Cernere • Sedimentare	• Cromatografie solid-gaz; solid-lichid; lichid-lichid; lichid-gaz • Extracţia • Electroforeza • Extracţia capilară termică • Coprecipitarea • Distilare • Sublimare • Cristalizare	• Precipitare chimică • Solubilizare selectivă • Volatilizare selectivă • Electrodepunerea • Schimb ionic • Mascare • Cromatografie de afinitate • Degradarea enzimatică

**Aceste procese implică reacţii chimice.*

Clasificările metodelor de separare şi concentrare, prezentate în literatura de specialitate, au la bază diferite criterii, fiecare în parte reliefând anumite similarităţi sau diferenţe [*figura III.2; tabelele III.1-3*]:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• caracteristicile participanţilor la procesul de separare (probă, solvent, faze); modul de contactare şi de curgere a fazelor (continuu; discontinuu; curgere în contracurent sau în echicurent etc.);
• modul de desfăşurare a procesului de distribuţie interfazică;
• natura proceselor care stau la baza procesului de separare;
• metodologia de lucru adoptată etc.

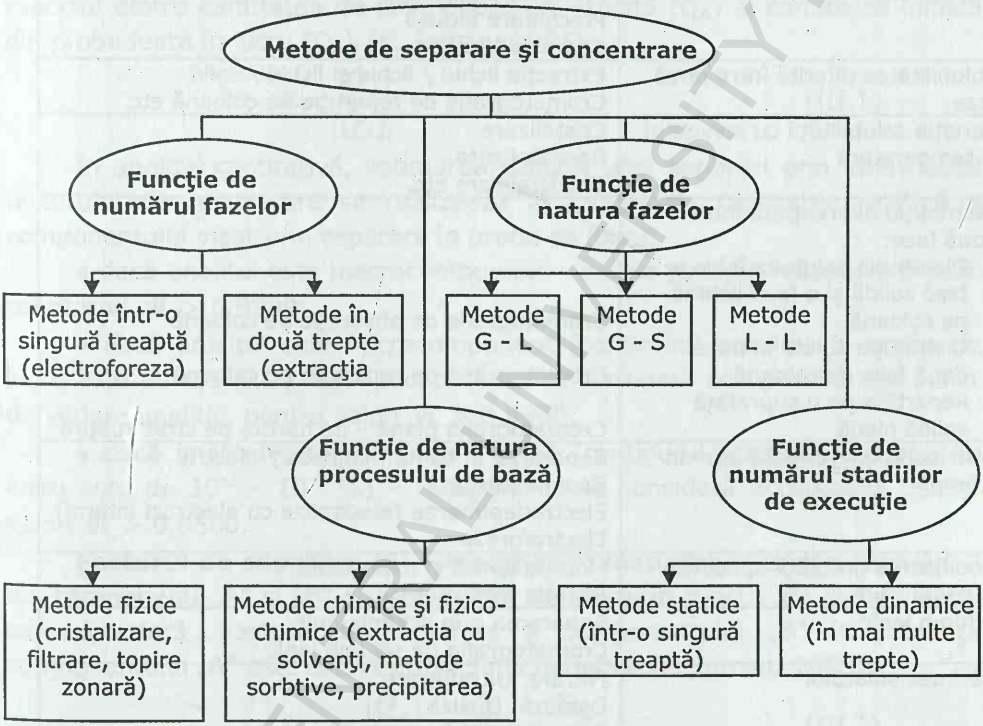


Figura III.2. Clasificarea relativă a metodelor de separare şi concentrare. Notaţii: G – L : gaz / lichid; G – S: gaz / solid; L – L: lichid / lichid [*D. Şuteu şi L. Bulgariu, 2004*].

Din punct de vedere operaţional, cele mai importante procese de separare se bazează pe metoda de operare (reprezentate prin modul de curgere a fazelor). Diferitele metode de operare pot fi reduse la câteva scheme de bază care de obicei sunt uşor de recunoscut:

• procese într-un singur contact (cocurent);
• procese diferenţiale;
• procese în curent transversal;
• procese în contracurent;
• procese în contracurent cu reflux;
• procese prin migrare diferenţială;
• rafinare zonară.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste tehnici de operare sunt specifice anumitor metode de separare şi nu au caracter general aplicabil.

Tabelul III.3. Clasificarea metodelor de separare după mecanismul care stă la bază [adaptare după *D.J. Petrzyk şi C.W. Frank, 1989*].

Bazele metodei	Metode
Solubilitatea diferită într-un solvent dat	Solubilizare selectivă Precipitare selectivă Precipitare indusă Coprecipitare etc.
Solubilitatea diferită între două faze	Extracţie lichid / lichid şi lichid / solid Cromatografie de repartiţie pe coloană etc.
Variaţia solubilităţii cu solventul şi temperatura	Cristalizare Recristalizare Cocristalizare etc.
Distribuţia diferenţiată între două faze: 1. Distribuţia solutului între o fază solidă şi o fază lichidă pe coloană 2. Distribuţia solutului între două faze pe coloană 3. Repartiţia pe o suprafaţă solidă plană	 Cromatografie de absorbţie pe coloană Cromatografie de repartiţie pe coloană Cromatografia plană – pe hârtie, pe strat subţire
Distribuţia diferenţiată într-un „câmp"	Separarea în câmp magnetic / electric Sedimentarea Electrodepunerea (electroliza cu electrozi interni) Electroforeza
Modificarea greutăţii specifice într-un lichid	Flotaţie ionică şi moleculară Flotaţia minereurilor
Schimb ionic	Separarea prin schimb ionic Cromatografia de schimb ionic
Mărimea solutului	Filtrare. Ultrafiltrare Osmoză. Dializă Separare pe site moleculare

III.1-3.
CARACTERISTICILE METODELOR DE SEPARARE ŞI CONCENTRARE

În practica analitică, prin aplicarea metodelor de separare se urmăresc două obiective principale:

(i) recuperarea cantitativă a tuturor componenţilor (sau numai a unora) dintr-un amestec (proba supusă analizei);

(ii) realizarea unui grad superior de izolare a componenţilor din amestec, in medii libere de interferenţe care să permită determinarea lor corectă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Măsura realizării acestor obiective se poate aprecia cu ajutorul următorilor parametri [v. şi *tabelul III.4*]: factorul de recuperare, factorul de separare, factorul de selectivitate, gradul de separare, capacitatea de fracţionare, capacitatea de încărcare, adaptabilitatea, viteza de separare şi aparatura necesară.

Factorul de recuperare ($\Re$) al unui component „A" – reprezintă raportul dintre cantitatea de component „A" izolată (Q_A) şi cantitatea iniţială din proba luată în lucru $(Q_A)_i$ [*E. Jercan, 1983*]:

$$\Re = \frac{[Q_A]}{[Q_A]_i} \qquad \text{(III.1)}$$

În analiza cantitativă, estimarea calităţii unei separări prin intermediul factorului de recuperare se realizează în funcţie de cantitatea relativă a componentului vizat prin separare în proba de lucru:

- dacă analitul este macrocomponent – acesta poate fi recuperat practic cantitativ; $\Re > 0{,}9999$;
- dacă analitul este microcomponent (conţinutul acestuia în proba de lucru este de 0,1–0,01 %) – recuperarea se consideră acceptabilă, din punct de vedere analitic, pentru valori $\Re > 0{,}9900$;
- dacă analitul este component urmă (conţinutul acestuia în proba de lucru este de 10^{-3} – 10^{-4} %) – recuperarea se consideră acceptabilă pentru valori $\Re > 0{,}9500$.

Factorul de separare (**S**) – reprezintă o măsură a eficienţei separării a doi componenţi „A" şi „B" şi este definit de obicei în funcţie de componentul care interferă. Factorul de separare a componentului „B" în prezenţa componentului „A" este definit prin relaţia generală [*E. Jercan, 1983*]:

$$S_{B/A} = \frac{[Q_A]_i}{[QB]_i} \times \frac{[Q_B]}{[Q_A]} = \frac{\Re_B}{\Re_A} \qquad \text{(III.2)}$$

în care: $[Q_A]_i$ şi $[Q_B]_i$ – cantităţile iniţiale ale celor doi componenţi în proba de lucru; $[Q_A]$ şi $[Q_B]$ – cantităţile izolate (separate) din cei doi componenţi; $\Re_A$ şi $\Re_B$ - factori de recuperare.

În cazul unei separări cantitative, $\Re_A = 1$ şi, în consecinţă, din relaţia (III.2) rezultă:

$$S_{B/A} = \Re_B \qquad \text{(III.3)}$$

În practică, estimarea calităţii unei separări se realizează frecvent prin intermediul factorului de separare în funcţie de proporţia în care se află cei doi componenţi în proba supusă analizei şi de raportul cantităţilor izolate, iar valoarea acceptată a acestui parametru depinde de toleranţa admisă de

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

procedeul analitic aplicat ulterior pentru determinare, respectiv de interferenţele care în mod obişnuit nu pot fi sesizate. În general, pentru componenţii prezenţi într-o probă de lucru într-o proporţie > 10 %, factorul de separare al componentului nedorit (interferent) este ≥ 0,001. Dacă în proba de lucru componenţii sunt prezenţi în proporţii mai mari, în general recuperarea lor nu ridică dificultăţi de ordin practic [*E. Jercan, 1983*].

Factorul de selectivitate (α). În practică, pentru evaluarea eficienţei unei separări este suficient uneori să se estimeze separarea numai a doi componenţi din probă desemnaţi ca standarde sau selecţionaţi ca perechi de specii chimice care ridică cele mai mari probleme de separare. În general, pentru metodele de separare bazate pe echilibre interfazice, factorul de selectivitate este definit prin raportul coeficienţilor de distribuţie corespunzători celor doi componenţi [*E. Jercan, 1983*]:

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} \qquad \text{(III.4)}$$

în care: D_A şi D_B – coeficienţi de distribuţie.

În analizele cantitative, factorul de selectivitate al unei separări trebuie să aibă valori > 1. Cu cât valoarea factorului de selectivitate (α) este mai mare, cu atât separarea efectuată este mai eficientă (mai selectivă). În practica analitică se impune însă precizarea unor condiţii [*E. Jercan, 1983*]:

- produsul celor doi coeficienţi de distribuţie trebuie să aibă o valoare cât mai apropiată de unitate;
- raportul volumelor de faze implicate în lucru trebuie să aibă o valoare acceptabilă; într-un procedeu de separare care decurge în mod convenabil se evită volumele / masele prea mici (sursă de erori), sau prea mari (dificultăţi de operare) de faze.

Selectivitatea metodelor de separare este determinată în principal de proprietăţile atomice / moleculare ale analitului: masa, forma (conformaţia), grupele funcţionale (reactive şi / sau nereactive), interacţiuni specifice, polaritate, moment magnetic etc. Aceste proprietăţi reprezintă în fapt parametrii operaţionali care stau la baza metodelor de separare şi concentrare, respectiv a mecanismelor de control a stărilor de echilibru optime pentru sistemele analitice utilizate la separare.

Gradul de separare (ξ) – este un parametru introdus pentru estimarea eficienţei unei separări în sisteme binare şi este definit ca [*E. Jercan, 1983*]:

$$\xi = \begin{vmatrix} (Y_A)_1 & (Y_A)_2 \\ (Y_B)_1 & (Y_B)_2 \end{vmatrix} \qquad \text{(III.5)}$$

în care: $(Y_i)_j$ - factor de segregare a componentului „i" (A sau B) în regiunea (faza) „j":

$$(Y_i)_j = \frac{[N_i]_j}{[N_i]_T} \qquad \text{(III.6)}$$

$[N_i]_j$; $[N_i]_T$ - numărul de moli de component „i" in regiunea „j", respectiv, numărul total de moli de component „i".

Acest parametru este analog factorului de recuperare, însă prezintă avantajul de a face evidentă eficienţa unei separări prin valorile pe care le poate lua, tinzând la valoarea 1 în cazul separărilor bune şi la valoarea zero în cazul separărilor nereuşite.

Capacitatea de fracţionare – reprezintă numărul maxim de componenţi ce pot fi separaţi dintr-un amestec printr-o singură operaţie (etapă) de separare. În cromatografie, spectrometrie de masă sau electroforeză, capacitatea de fracţionare este relativ mare (în mod normal aceasta este cuprinsă între 10–100), există însă şi metode de separare (extracţia lichid / lichid într-o singură etapă, cristalizarea, clatrarea etc.) care au capacitatea de fracţionare egală cu 2.

Capacitatea de încărcare – reprezintă cantitatea maximă dintr-un amestec ce poate fi separată cu o eficienţă bună printr-un singur proces de separare. Valorile acestui parametru variază în limite foarte largi în funcţie de metoda de separare şi de complexitatea amestecului supus separării.

Adaptabilitatea – corespunde capacităţii unei metode de separare de a putea fi aplicată unor probe (amestecuri) care conţin componenţi cu proprietăţi cât mai variate. Adaptabilitatea unei metode de separare este cu atât mai bună cu cât aceasta poate fi aplicată la separarea unor amestecuri cu proprietăţi cât mai diferite.

Viteza de separare şi aparatura necesară – sunt doi parametri cu un rol mai important în lucrările de laborator de rutină. În general, se preferă metodele rapide, care nu necesită o aparatură prea sofisticată, la un preţ de achiziţie şi întreţinere mic.

III.1-4.
ECHILIBRUL DE SEPARARE

Metodele de separare abordează toate formele de interacţiune reversibile sau ireversibile între speciile chimice şi faze, cu sau fără participarea tuturor fazelor: forţe van der Waals, legături de hidrogen, interacţiuni ionice sau covalente; procese de ionizare, difuzie, chelatizare, precipitare, solubilizare etc. Modul specific în care aceste interacţiuni intervin în evoluţia echilibrului de separare se va regăsi în valorile parametrilor fizico-chimici caracteristici proceselor de distribuţie interfazică.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul III.4. Caracteristicile generale ale metodelor de separare [*C. Liteanu et al., 1981*].

Metoda	Adaptabilitate			Selectivitatea[1]				Capacitatea de fracţionare[2] / Încărcare[3]	Viteza[4] / Aparatura[5]
					Grup funcţ.		Formă / Izomer		
	Volatile	Nevolatile	Macromolecule	Masa moleculară	Fizice	Chimice			
Distilare	++			++	+			10 / g÷kg	- / -
Cromatografie gaz - lichid	++			++	+			100 + / mg÷g	++ / +
Extracţia		++	++	+	++	++		2 / g÷kg	++ / ++
Cromatografie lichid-lichid pe coloană	+	++	+	+	++	++		10÷20/mg÷g	+ / +
Cromatografie lichid-lichid pe hârtie		++	+	+	++	++		10 / µg÷mg	+ / ++
Cristalizare fracţionată		++			+		++ /	2 / g÷ kg	- / -
Precipitare		++	+			++		2 / g÷ kg	++ / ++
Cromatografie de schimb ionic		++	+			++		10÷100/mg÷g	+ / +
Cromatografie lichid–solid pe coloană	+	++			++	+	+[6] /++[6]	10÷100/mg÷g	+ / +
Cromatografie lichid-solid în strat subţire		++			++	+	+[6] /++[6]	10÷100/mg÷g	++ / ++
Cromatografie gaz – solid	+			++	++	+	/ +	10÷50/mg÷g	++ / ++
Metode adsorbtive pe bule (spumă)		++	++	+		++	+ /	2 / mg	- / -
Site moleculare	++				+		++ /	2 / g	- / +
Cromatografie de excludere		+	++	++			+ /	5÷10/mg÷g	+ / +
Clatrare	++	++					++ /	2 /	- / -
Dializă		+	++	++			+ /	2 / mg÷g	- / +
Osmoză		+		++				2 / mg÷kg	- / +
Ultrafiltrare		+	++	++			+ /	2 / mg÷g	+ / +
Electroforeză		+	++	+				5÷10/mg	+ / -
Ultracentrifugare				++			+ /	5 / mg	- / -
Topire zonară		++	+	++	++			2 / g÷kg	- / -
Termodifuzie	++			+			++ /	2÷5 / g	- / -
Spectrometrie de masă	++			++				1000+ / µg	++ / +

[1] ++ marcantă, + importantă; [2] valori aproximative care pot varia în limite foarte largi; [3] valori maxime; [4] ++ rapidă; + intermediară; - redusă; [5] ++ foarte convenabilă, aparatură simplă, - inconvenabilă şi / sau aparatură complexă; [6] poate fi chiar semnificativă, dar de obicei mai puţin marcantă decât selectivitatea grupei funcţionale.

Majoritatea metodelor de separare se bazează pe existenţa a două faze distincte în contact, între care se repartizează componenţii unui amestec, stabilindu-se un echilibru. Interpretarea acestui echilibru se separare poate fi abordată pe două căi:

(i) prin tratare termodinamică – abordare care se caracterizează prin rigurozitate şi generalitate;

(ii) prin modele simple bazate pe structura moleculară a unui sistem de separare – permit o precizare mai detaliată faţă de abordarea termodinamică, însă este mai puţin riguroasă şi deseori poate fi aplicată numai într-un domeniu limitat al sistemelor de separare.

III.1-4.1
LEGEA FAZELOR

În termodinamica sistemelor închise starea de echilibru termodinamic se defineşte ca starea stabilă din care aceste sisteme evoluează în mod spontan. Altfel spus, echilibrul termodinamic reprezintă starea în care variabilele de stare ale sistemului termodinamic sunt constante în timp. Restricţia de sistem închis se referă la faptul că nu are loc transfer de masă între sistem şi mediul extern. Se presupune de asemenea că în sistem nu au loc procese chimice, numărul de moli din fiecare component prezent în sistem fiind invariant. Conform prevederilor termodinamicii, condiţiile necesare şi suficiente pentru stabilirea echilibrului interfazic sunt următoarele:

(i) Temperatura trebuie să fie aceeaşi în toate fazele sistemului:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = ... = T^{\Phi} \qquad \text{(III.7-a)}$$

în care: α; β; ... ; Φ – fazele sistemului.

(ii) Presiunea trebuie să fie aceeaşi în toate fazele sistemului:

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = ... = p^{\Phi} \qquad \text{(II.7-b)}$$

(iii) Potenţialul chimic al fiecărui component (μ_i) trebuie să fie acelaşi în toate fazele sistemului:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = ... = \mu_i^{\Phi} \qquad \text{(III.7-c)}$$

în care: i = 1, 2, ..., N – numărul de componenţi; μ_i – potenţialul chimic al componentului „i".

Echilibrul interfazic reprezintă starea în care se află un sistem termodinamic heterogen multicomponent, stare caracterizată prin egalitatea temperaturii, presiunii şi potenţialelor chimice ale fiecărui component în toate fazele (suprafeţele de separare interfazică sunt considerate conductori de căldură, mobile şi permeabile pentru toţi componenţii).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dintre metodele de separare frecvent aplicate în pedogeochimia analitică, cele mai multe presupun stabilirea unor echilibre interfazice, ale căror modificări dirijate sunt consecinţă a variaţiilor condiţiilor externe. Pentru estimarea componenţilor dintr-o probă se impune realizarea unor stări de echilibru, care să permită izolarea lor în faze adecvate cu metodele de determinare. În practică, principalele probleme sunt legate de stabilirea şi controlul stărilor de echilibru optime pentru sistemele analitice utilizate la separare. Descrierea acestor echilibre se realizează prin relaţii cantitative foarte utile pentru aplicarea lor în practică. O funcţie de acest fel îndeplineşte legea fazelor care corelează tipuri aparent diverse de echilibre, evidenţiind trăsăturile lor esenţiale, similarităţile şi diferenţele. Deşi legea fazelor furnizează informaţii de ordin calitativ, totuşi, faptul că ea corelează un număr mare de factori, care controlează evoluţia sistemelelor analitice în echilibru, o face foarte utilă în practică. Prin stabilirea diagramelor de fază, această lege permite selectarea condiţiilor optime pentru realizarea unei separări eficiente.

Sub aspect analitic, într-o metodă de separare interesează doar unele variabile intensive ca temperatura, presiunea şi compoziţia (respectiv concentraţia fiecărei specii chimice). Specificând două dintre aceste variabile, a treia este în mod automat determinată[E.III-1]. Legea fazelor indică numărul gradelor de libertate (L) în funcţie de numărul minim de faze (Φ) şi de componenţi (C), necesar pentru a defini compoziţia unui sistem:

$$L = C - \Phi + 2 \qquad \text{(III.8-a)}$$

Dacă în sistem au loc şi reacţii chimice, gradul de libertate al sistemului se obţine scăzând din numărul total de variabile suma dintre numărul variabilelor independente şi numărul reacţiilor chimice independente, care exprimă „R" condiţii de echilibru. În consecinţă, relaţia (III.8-a) se poate rescrie sub forma:

$$L + \Phi = C - R + 2 \qquad \text{(III.8-b)}$$

Legea fazelor precizează numărul maxim de variabile care se pot alege în mod arbitrar pentru a păstra starea sistemului sau pentru a defini o anumită poziţie în sistem [E.III-1].

III.1-4.2. FORMULAREA GENERALĂ A ECHILIBRULUI INTERFAZIC

Considerăm un sistem multifazic, multicomponent (N – componenţi; Φ – faze). Fiecare fază este descrisă de modelul entalpiei sale libere. Pentru faza „j", la temperatura şi presiunea date:

$$g_j = g_j(n_{1j}, n_{2j}, ..., n_{Nj}) \qquad \text{(III.9)}$$

în care: n_{ij} – numărul de moli component „i" în faza „j"; g_j – poate fi o funcţie identică sau diferită pentru fiecare fază.

Dacă la echilibru sunt prezente cele „Φ" faze, entalpia liberă a întregului sistem va fi dată de suma entalpiilor libere ale fiecărei faze:

$$g = \sum_{j=1}^{\Phi} g_j(n_{1j}, n_{2j}, ..., n_{Nj}) \qquad \text{(III.10-a)}$$

sau, deoarece g_j sunt funcţii omogene:

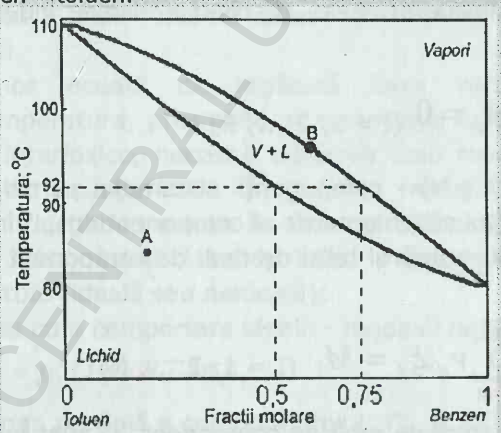
$$g = \sum_{j=1}^{\Phi} \sigma_j . G_j(X_{1j}, X_{2j}, ..., X_{Nj}) \qquad \text{(III.10-b)}$$

în care: X_{ij} – fracţia molară a componentului „i" în faza „j"; σ_j – numărul total de moli din faza „j".

Numărul total de moli de component „i" în sistemul cu „Φ" faze este:

$$\sum_{j=1} n_{ij} = M_i \quad (i = 1; 2; ...; N) \qquad \text{(III.11)}$$

E.III-1. În figură este prezentată diagrama bidimensională de faze temperatură – compoziţie (fracţii molare), la p = 1 atm., pentru un amestec binar benzen – toluen.



Punctul A din „regiunea lichidă" a diagramei este localizat prin toate cele trei variabile: Φ = 1; L = 4 – 1= 3. Punctul B, plasat pe curba de echilibru lichid-vapori, se poate localiza numai prin presiune şi una dintre variabilele: temperatură sau compoziţie (Φ = 2; L =2). Figura reprezintă o diagramă de faze tipică utilizată pentru descrierea unei separări prin distilare. De exemplu, amestecul binar (mol / mol) format din benzen şi toluen (la p = 1 atm.) are temperatura de fierbere de 92°C, la care, conform diagramei, compoziţia vaporilor în echilibru cu amestecul lichid include 78 [%, mol] benzen.

În practică, la temperatură şi presiune date, având cantităţile totale din fiecare component din sistem fixate ($M_i \geq 0$), se pune problema să se

determine $n_{ij} \geq 0$ care satisface ecuaţia III.11, astfel încât entalpia liberă a sistemului, *g*, dată de ecuaţia III.10-a, să fie minimă. În final se obţine un sistem de ecuaţii neliniare de tipul III.7-c.

Problema echilibrului interfazic nu se rezolvă însă totdeauna în formularea prezentată. De exemplu, pentru un sistem bifazic, dacă se cunoaşte temperatura şi compoziţia unei faze la echilibru, se poate determina presiunea şi compoziţia celeilalte faze la echilibru[E.III-1]. Datorită modelelor cunoscute şi utilizate în termodinamică pentru potenţialele chimice ale componenţilor fazelor, metoda de calcul bazată pe ecuaţii de tipul III.7-c este mai frecvent utilizată.

III.1-4.3.
ECHILIBRUL INTERFAZIC ŞI ECHILIBRUL CHIMIC

Considerăm un sistem heterogen cu „N" componenţi şi „Φ" faze în care se desfăşoară „R" reacţii chimice independente. În acest caz problema echilibrului interfazic trebuie rezolvată împreună cu problema echilibrului chimic din sistemul considerat. Cele „R" reacţii chimice independente se pot reprezenta astfel:

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{ij} . A_i = 0 \quad (i = 1; 2;...; R) \qquad (III.12)$$

în care: A_i (i = 1; 2;...; N) - componenţii sistemului participanţi la reacţiile chimice; ν_{ij} – coeficientul stoichiometric al componentului „i" în reacţia „j".

În aceste condiţii, numărul total de moli de component „i" din sistem la un moment dat va fi:

$$M_i^o + \sum_{j=1}^{R} \nu_{ij} . \xi_j = M_i \quad (I = 1; 2;...; N) \qquad (III.13)$$

în care: M^o_i - numărul total de moli de component „i" aflat iniţial în sistem; ξ_j – avansul reacţiei „j".

Pentru ca M_i să îşi păstreze sensul fizic, trebuie să fie îndeplinită simultan şi condiţia $M_i \geq 0$.

În practică, pentru temperatură, presiune şi M^o_i date, se pune problema să se determine compoziţia celor „Φ" faze (X_{ij}; j = 1; 2;...; Φ), astfel încât entalpia liberă a sistemului „g", dată de relaţia III.10-b, să aibă o valoare minimă. În acest caz, M_i nu mai sunt variabile independente, acestea depind de numărul iniţial de moli din sistem M^o_i şi de avansul celor „R" reacţii chimice.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.1-4.4.
ECHILIBRUL DE REPARTIŢIE INTERFAZICĂ

În cadrul oricărei separări, se consideră că echilibrul este stabilit când nu se mai realizează procese de transfer interfazic, ceea ce din punct de vedere macroscopic este reprezentat ca un repaus aparent absolut. În acel moment, transferul interfazic are loc cu viteze egale în ambele sensuri.

Din punct de vedere termodinamic, la T, p = const., echilibrul este atins când entalpia liberă a sistemului atinge o valoare minimă care rămâne constantă în timp. Aceasta înseamnă că potenţialele chimice ale speciei „i" în fazele aflate în echilibru sunt egale (ecuaţia III.7-c). Pentru cazul unui sistem bifazic, condiţia de echilibru interfazic este:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \qquad \text{(III.14)}$$

În funcţie de metoda de separare, fazele aflate în echilibru, notate cu „1" şi „2", au denumiri specifice ca: fază staţionară şi fază mobilă în cromatografie; extractant şi rafinat în extracţia lichid-lichid etc. Aceste aspecte vor fi dezvoltate la fiecare metodă de separare în parte. În acest paragraf vom discuta doar câteva cazuri particulare ale echlibrului de repartiţie interfazică.

Stabilirea unor ecuaţii de legătură între variabilele sistemelor termodinamice: temperatura, presiunea şi compoziţia fazelor pentru diverse tipuri de echilibre interfazice, necesită alegerea unui model adecvat pentru potenţialul chimic din ecuaţia II.14. În general, modelul pentru potenţialul chimic se alege în funcţie de starea în care se află sistemul (omogen sau heterogen; gaz / solid; lichid / solid; lichid / gaz etc.) şi comportarea componenţilor acestuia (ideală sau neideală):

- Faze gazoase cu o comportare ideală - modelul potenţialului chimic:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^o(T) + R.T.\ln p_i \qquad \text{(III.15)}$$

în care: p_i – presiunea parţială a componentului „i"; $\mu_i^o(T)$ – potenţial chimic standard al componentului „i" la p_i = 1 atm.:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^o(T) \qquad \text{(III.16)}$$

- Faze gazoase cu o comportare neideală - modelul potenţialului chimic:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^o(T) + RT.\ln\left[f_i(T,p,X_i)\right] = \mu_i^o(T) + RT.\ln(\varphi_i.p_i) \qquad \text{(III.17)}$$

în care: $f_i(T,p,X_i)$ – fugacitate (presiune reală; efectivă: $f_i = \gamma_i . p_i$; $\gamma_i \cdot p_i$); γ_i – coeficient de fugacitate:

$$\lim_{p \to 0} f_i = p_i; \qquad \lim_{p_i \to 0} \varphi_i = 1$$

• Faze lichide, solide şi soluţii - modelul potenţialului chimic în cazul sistemelor de reacţie cu o comportare ideală este:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^*(T,p,X_i^*) + RT.\ln X_i \qquad \text{(III.18)}$$

în care: X_i^* – compoziţia standard; $\mu_i(T, p, X_i^*)$ – potenţial chimic standard.

Stabilirea stării standard:

• Convenţia Raoult: starea standard este starea de component pur al speciei chimice „i" în sistem, la T, p constante: $X_i^* \rightarrow 1$; expresia potenţialului chimic:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^{o*}(T,p) + RT.\ln X_i \qquad \text{(III.19)}$$

• Convenţia Henry: starea de standard este starea de diluţie infinită a speciei chimice „i" la T şi p constante: $X_i^* \rightarrow 0$; expresia potenţialului chimic:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^{*H}(T,p) + RT.\ln X_i \qquad \text{(III.20)}$$

Pentru soluţii cu o comportare reală, expresia potenţialului chimic este următoarea:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^*(T,p) + RT.\ln[a_i(T,p,X_i)] \qquad \text{(III.21-a)}$$

respectiv:

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i^*(T,P) + RT.\ln[X_i.\gamma_i(T,p,X_i)] \qquad \text{(III.21-b)}$$

în care: a_i – activitatea termodinamică a speciei chimice „i":

$$a_i = \gamma_i.X_i \qquad \text{(III.22)}$$

γ_i – factor de activitate termodinamică:

$$\lim_{X_i \to 1} a_i = X_i; \quad \lim_{X_i \to 1} \gamma_i = 1 \qquad \text{conform legii Raoult} \qquad \text{(III.23-a)}$$

$$\lim_{X_i \to 0} a_i = X_i; \quad \lim_{X_i \to 0} \gamma_i = 1 \qquad \text{conform legii Henry} \qquad \text{(III.23-b)}$$

Repartiţia unui component între două faze lichide nemiscibile. Dacă la un sistem bifazic format din două lichide nemiscibile se adaugă un component „i", acesta se va dizolva neuniform în cele două faze. Se realizează astfel aşa-numitul *fenomen de distribuţie* [*figura III.3*]:

$$i^{(1)} \Leftrightarrow i^{(2)} \qquad \text{(III.24)}$$

Ţinând cont de modelul potenţialului chimic pentru soluţii, ecuaţia III.14 se rescrie sub forma:

$$\mu_i^{o(1)} + RT\ln a_i^{(1)} = \mu_i^{o(2)} + RT\ln a_i^{(2)} \qquad \text{(III.25)}$$

în care: $a_i^{(1)}$; $a_i^{(2)}$ – activităţile termodinamice ale componentului „i" în cele două faze; μ_i^o – potenţialul chimic standard al componentului „i", definit în raport cu o stare de referinţă precizată (μ^o = const., a = 1, $\mu^o = \mu$). Din relaţia III.25 se obţine:

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$RT\ln\left(\frac{a_i^{(2)}}{a_i^{(1)}}\right) = \mu_i^{o(1)} - \mu_i^{o(2)} = -\Delta\mu^o \qquad \text{(III.26)}$$

$$RT.\ln K^o = -\Delta\mu^o \qquad \text{(III.27)}$$

Ca urmare, raportul activităţilor termodinamice ale componentului „i" în cele două faze va fi o constantă (K°) numită constantă termodinamică de repartiţie (*legea lui Nernst*):

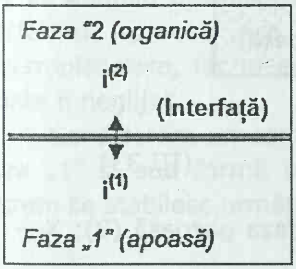


Figura III.3. Distribuţia unui component „i" între două lichide nemiscibile.

$$K^o = \frac{a_i^{(2)}}{a_i^{(1)}} = \exp.\left(\frac{-\Delta\mu^0}{RT}\right) \qquad \text{(III.28)}$$

Interacţiunile interfazice sunt reprezentate prin termenul $\Delta\mu^o$ – diferenţa potenţialelor chimice standard sau variaţia entalpiei libere necesare transferării unui mol de component „i" dintr-o fază în alta. Ecuaţia III.26 este deosebit de utilă pentru aprecierea comportamentului moleculelor în procesele de repartiţie interfazică. Datorită caracterului aditiv al termenului $\Delta\mu^o$ se poate aprecia comportarea speciei „i" în procesele de repartiţie interfazică în forme modificate prin includerea în molecula acesteia a unor grupe funcţionale:

$$\Delta\mu^o = \sum_j \Delta\mu_j^o \qquad \text{(III.29)}$$

în care: $\Delta\mu_j^o$ – potenţialul chimic al formelor derivate de la specia „i" prin includerea în moleculă a grupelor funcţionale „j".

Ţinând cont de relaţia III.26, atunci se poate scrie că:

$$K^o = \frac{\gamma_i^{(2)}.X_i^{(2)}}{\gamma_i^{(1)}.X_i^{(1)}} = \widetilde{K}_X \cdot \frac{\gamma_i^{(2)}}{\gamma_i^{(1)}} \qquad \text{(III.30-a)}$$

$$\widetilde{K}_X = \left(\frac{\gamma_i^{(1)}}{\gamma_i^2}\right) \cdot K^o = \left(\frac{\gamma_i^{(1)}}{\gamma_i^{2)}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{RT}\right) \qquad \text{(III.30-b)}$$

în care: $\widetilde{K}_X$ - constantă de repartiţie exprimată în funcţie de fracţiile molare; în mod similar se poate defini şi constanta de repartiţie exprimată în funcţie de concentraţiile analitice (moli / L), $\widetilde{K}_C$.

Dacă se alege ca referinţă starea de soluţie infinit diluată (pentru fiecare fază), atunci:

$$\gamma_i^{(1)} = \gamma_i^{(2)} = 1; \qquad \widetilde{K}_X = K^o \qquad \text{(III.31)}$$

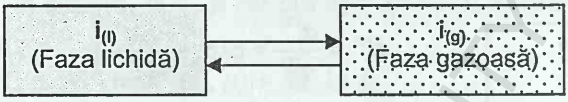
iar dacă se alege ca referinţă starea de component pur, atunci:

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mu_i^{0(1)} = \mu_i^{o(2)} \quad ; \quad \Delta\mu^o = 0; \quad K^o = 1 \quad \Rightarrow$$

$$\tilde{K}_x = \frac{\gamma_i^{(1)}}{\gamma_i^{(2)}} \qquad \text{(III.32)}$$

Repartiţia unui component între o fază lichidă şi o fază gazoasă. În acest caz, pentru procesul de repartiţie:



se defineşte o constantă de repartiţie:

$$\tilde{K}_g = \frac{p_i^{(2)}}{X_i^{(1)}} \qquad \text{(III.33)}$$

în care: p_i – presiunea parţială a componentului „i" în faza gazoasă (2); X_i – fracţia molară a componentului „i" în faza lichidă (1).

Dacă se alege ca referinţă starea de diluţie infinită (în ambele faze), atunci se poate scrie:

$$a_i^{(2)} = p_i; \quad a_i^{(1)} = \gamma_i^{(1)}.X_i^{(1)} \qquad \text{(III.34)}$$

$$K = \frac{p_i}{\gamma_i^{(1)}.X_i^{(2)}} \cdot \tilde{K}_g \qquad \text{(III.35)}$$

$$\tilde{K}_g = \gamma_i^{(1)}.K^o \qquad \text{(III.36)}$$

respectiv:

$$\gamma_i^{(1)} = 1 \quad \Rightarrow \quad \tilde{K}_g = K^o \qquad \text{(III.37)}$$

Dacă se alege ca referinţă starea de component pur pentru ambele faze, atunci:

$$a_i^{(1)} = \gamma_i^{(1)}.X_i^{(1)}; \quad a_i^{(2)} = \frac{p_i}{p_i^o} \quad \Rightarrow$$

$$K^o = \frac{p_i}{p_i.\gamma_i^{(1)}.X_i^{(1)}} = \frac{K_g}{p_i.\gamma_i^{(1)}.X_i^{(1)}} \qquad \text{(III.38-a)} \quad \Rightarrow$$

$$\tilde{K}_g = K^o.p_i^{(1)}.\gamma_i^{(1)} \qquad \text{(III.38-b)}$$

respectiv:

$$\mu_i^{0(1)} = \mu_i^{o(2)} \quad ; \quad \Delta\mu^o = 0; \quad K^o = 1 \qquad \text{(IV.39)}.... \Rightarrow$$

$$\tilde{K}_g = p_i^o.\gamma_i^{(1)} \qquad \text{(III.40)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.1-4.5.
ECHILIBRUL CHIMIC SECUNDAR

În cazul unor specii moleculare care se distribuie între două faze lichide nemiscibile, în una dintre faze pot avea loc interacţiuni intermoleculare care conduc la asocierea sau disocierea moleculelor. De exemplu - asocierea are loc în soluţiile alcoolilor alchilici sau acizilor alifatici în solvenţi organici. Un astfel de proces are drept cauză formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare, iar la exprimarea constantei de distribuţie acest proces nu poate fi neglijat.

Considerăm un component „i" care se găseşte sub formă monomeră în faza „1" şi sub formă predominantă dimeră în faza „2". Într-un astfel de sistem se stabilesc următoarele echilibre:

$$\begin{array}{ll} \textit{Faza "1"} & 2i \\ & \updownarrow \\ \textit{Faza "2"} & 2i \longleftrightarrow i_2 \end{array} \qquad \text{(III.41)}$$

Pentru asemenea cazuri s-a introdus un nou parametru numit coeficient global de repartiţie:

$$D = \frac{\text{Concentraţia componentului "i" în faza "2"}}{\text{Concentraţia componentului "i" în faza "1"}} \qquad \text{(III.42)}$$

Ca urmare:

$$D = \frac{[i_2]^{(2)} + [i]^{(2)}}{[i]^{(1)}} \qquad \text{(III.43)}$$

$$K = \frac{[i]^{(2)}}{[i]^{(1)}} \qquad \text{(III.44)}$$

Conform acestor relaţii, diferenţele dintre coeficientul global de repartiţie (D) şi coeficientul de repartiţie (K) sunt evidente.

Un alt exemplu îl poate constitui un acid HA care disociază în fază apoasă astfel:

$$\begin{array}{ll} \text{Faza organică} & HA \\ & \updownarrow \\ \text{Faza apoasă} & HA \longleftrightarrow A^- + H^+ \end{array} \qquad \text{(III.45)}$$

Ca urmare:

$$D = \frac{[HA]_o}{[HA]_w + [A^-]_w} \qquad \text{(III.46)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$K = \frac{[HA]_o}{[HA]_w} \qquad \text{(III.47)}$$

Cunoaşterea echilibrelor secundare de asociere şi disociere moleculară are o importanţă deosebită în cunoaşterea şi conducerea proceselor de separare în direcţia dorită. În cazul soluţiilor reale, interacţiunile moleculare conduc la asocierea sau disocierea moleculelor, fenomene care au influenţe importante asupra proceselor de repartiţie.

Să considerăm repartiţia unei specii chimice (A) într-un sistem binar lichid-lichid (soluţie apoasă – solvent organic), proces reprezentat simplificat astfel:

$$(A)_W \Leftrightarrow (A)_S \qquad \text{(III.48)}$$

$$R_A = \frac{[A]_S}{[A]_W} \qquad \text{(III.49)}$$

în care: W şi S – indică faza apoasă şi respectiv un solvent nemiscibil cu apa; R_A – constanta de repartiţie (coeficient de repartiţie) a speciei „A".

Dacă solubilitatea speciei „A" în cele două faze ale sistemului este mică, iar în sistem specia „A" se află şi în fază solidă (ambele faze fiind saturate), constanta de repartiţie poate fi corelată cu solubilitatea (*S*) a speciei „A" în cele două faze lichide:

$$R_A = \frac{(S_A)_S}{(S_A)_W} \qquad \text{(III.50)}$$

Dacă sistemul heterogen este de tip lichid-lichid, pe baza echilibrului III.48 şi în funcţie de constanta de repartiţie (*R*), se poate realiza trecerea unei specii chimice dintr-o fază în alta a sistemului. Acesta constituie principiul elementare al proceselor de extracţie în sisteme lichid-lichid.

De cele mai multe ori, sistemele de extracţie lichid-lichid implică echilibre mult mai complexe decât cele reprezentate în schema III.48. În primul rând trebuie să se ţină cont de comportarea net diferită a sistemelor formate din soluţii diluate, comparativ cu sistemele formate din soluţii concentrate. Această diferenţă de comportament se datorează faptului că, în procesele de repartiţie, activitatea moleculelor solventului intervine în toate cazurile când solventul participă la echilibru. Participarea solventului la procese de echilibru se poate realiza, atât direct, cât şi indirect prin solvatarea speciilor participante la proces.

Pentru sistemele formate din soluţii diluate, activitatea este practic constantă şi egală cu unitatea şi, în consecinţă, aceasta nu figurează în expresia constantei de repartiţie. Însă, nu se poate proceda la fel în cazul sistemelor de soluţii concentrate, când activitatea solvenţilor se schimbă

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

concomitent cu concentraţia şi când înseşi proprietăţile acestora sunt net diferite (în special constanta dielectrică). De exemplu, dacă vom considera că specia „A" din echilibrul III.48 este solvatată în faza apoasă (hidratată), atunci acest echilibru, respectiv constanta de echilibru trebuie scrise sub forma:

$$[A.m(H_2O)_W] \Leftrightarrow (A)_S + (mH_2O)_S \qquad \text{(III.51)}$$

$$R'_A = \frac{[A]_S.[H_2O]^m_S}{[A.m(H_2O)]_W} \qquad \text{(III.52)}$$

Se poate observa că, introducând în faza apoasă o sare inertă faţă de specia „A", sare care concentrează această fază (micşorând activitatea termodinamică a apei), se obţine o creştere a raportului $[A]_s$ / $[A.m(H_2O)]$, respectiv o creştere a constantei de repartiţie R_A măsurată în lipsa sării inerte.

În unele cazuri, dacă în locul solventului organic dintr-un sistem de extracţie soluţie apoasă-solvent se utilizează un amestec de doi sau mai mulţi solvenţi miscibili, se constată valori diferite (în general mai mari) pentru constanta de repartiţie a unei specii chimice între cele două faze, comparativ cu valoarea constantei de repartiţie în sistemele formate din fiecare solvent în parte şi o soluţie apoasă. Acest fenomen, numit sinergism, este datorat faptului că amestecul de solvenţi are o structură diferită de a fiecărui solvent în parte, procesele de solvatare şi de repartiţie decurgând în mod diferit.

III.2.
SEPARAREA MINERALELOR PRIN METODA CU LICHIDE GRELE

Separarea cu lichide grele este una dintre cele mai utilizate metode de separare şi concentrare a mineralelor din probele geologice (roci, soluri, minereuri etc.), date fiind simplitatea aparaturii şi procedeelor de lucru, respectiv randamentele de separare acceptabile care se obţin. Principalul dezavantaj al acestei metode îl reprezintă toxicitatea lichidelor grele.

III.2-1.
PRINCIPIUL METODEI

La baza metodei stă fenomenul de distribuţie diferenţiată a mineralelor într-un lichid greu (cu greutatea specifică apropiată de cea a mineralelor care urmează a fi separate) în funcţie de greutatea specifică a mineralelor componente din probă. În condiţii ideale (când sunt absente sau au o pondere neglijabilă fenomenele de adsorbţie la interfaţa mineral / soluţie, procesele

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

chimice între mineral şi lichidul greu utilizat, fenomenele de flotaţie sau floculare etc.), la introducerea unui amestec polimineral (cu granulaţie uniformă) într-un lichid greu, în funcţie de greutatea lor specifică granulele de minerale se vor distribui astfel [*figura III.4*]:

• Mineralele ale căror granule au greutatea specifică mai mică decât cea a lichidului greu utilizat pentru separare se vor concentra la suprafaţa lichidului greu, constituind *fracţiunea uşoară*.

• Mineralele ale căror granule au greutatea specifică mai mare decât cea a lichidului greu utilizat pentru separare se vor concentra la baza lichidului greu, constituind *fracţiunea grea*.

În condiţii reale, în masa lichidului greu dintre cele două fracţiuni minerale separate va exista aşa-numita *fracţiune difuză*, care include granulele de minerale cu greutatea specifică sensibil apropiată de cea a lichidului greu utilizat. Apariţia acestei fracţiuni constituie una dintre principale surse de erori care pot să apară la separarea mineralelor cu lichide grele.

III.2-2.
LICHIDE GRELE UZUALE

Pentru separările uzuale se pot utiliza un număr relativ ridicat de lichide grele. Dintre acestea, cele mai des utilizate sunt următoarele:

Soluţia Thoulét ($K_2[HgI_4]$) - are culoarea galben-deschis, inodoră, imiscibilă cu solvenţii organici; instabilă la lumină (se colorează în brun-roşcat). Este extrem de toxică şi foarte corozivă (atacă pielea, cauciucul şi metalele). Se conservă prin adăugarea de mercur metalic. La 20°C are greutatea specifică 3,17 $g.cm^{-3}$. Are o solubilitate foarte mare în apă, ceea ce reclamă lucru cu aparatura perfect uscată. Prin diluare cu apă bidistilată se pot prepara soluţii cu diferite greutăţi specifice care pot fi utilizate în practică. În stare pură soluţia Thoulét este recomandată pentru:

• separarea mineralelor cu granulaţia mai mare de 0,01 mm;

• probele cu granulaţii mai mici de 0,01 mm – separarea este lentă şi ineficientă;

• sub forma de soluţii diluate poate fi utilizată la separarea cuarţului, feldspaţilor plagioclazi etc.

Soluţia Clerici [H-COOTl + $CH_2(COOTl)_2$] - este un amestec de formiat de taliu şi malonat de taliu, are culoare deschisă (de chihlimbar) şi este instabilă la lumină (se conservă în sticle de culoare închisă). Este solubilă cu apa în orice proporţie (aparatura de lucru trebuie să fie perfect uscată). La 20°C are greutatea specifica 4,25 $g.cm^{-3}$.

Soluţia Klein ($2CdO.B_2O_3.9WO_3.16H_2O$) - poate fi reprezentată ca o soluţie de borowolframat de cadmiu. Este incoloră, extrem de toxică şi corozivă. La 20°C are greutatea specifică 3,28 $g.cm^{-3}$. La utilizare prezintă inconvenientul că reacţionează cu mineralele carbonatice.

Tabelul III.5. Caracteristicile analitice ale lichidelor grele uzuale [*D. Bulagriu, 2005*].

Lichid greu	V [cm^3] lichid greu	Diuţia (1 / V)	Greutatea specifică [g/cm^3]
Soluţie Thoulét $K_2[HgI_4]$ Solvent: apă T = 21,5°C	100	$1,00 . 10^{-2}$	3,1594
	80	$1,25 . 10^{-2}$	2,8411
	75	$1,33 . 10^{-2}$	2,7201
	50	$2,00 . 10^{-2}$	2,1185
	35	$2,85 . 10^{-2}$	1,8021
	25	$4,00 . 10^{-2}$	1,5936
Soluţie Clerici $CH_2(COOTl)_2$ + H-COOTl Solvent: apă T = 23°C	100	$1,00 . 10^{-2}$	4,2703
	80	$1,25 . 10^{-2}$	4,1683
	75	$1,33 . 10^{-2}$	4,1091
	50	$2,00 . 10^{-2}$	3,8813
	35	$2,85 . 10^{-2}$	3,6229
	25	$4,00 . 10^{-2}$	3,3450
Bromoform $CHBr_3$ Solvent: etanol T = 21,5°C	100	$1,00 . 10^{-2}$	2,9311
	80	$1,25 . 10^{-2}$	2,7665
	75	$1,33 . 10^{-2}$	2,4854
	50	$2,00 . 10^{-2}$	1,9008
	35	$2,85 . 10^{-2}$	1,6268
	25	$4,00 . 10^{-2}$	1,3428
Soluţie Brauns CH_2I_2 Solvent: benzen T = 24,5°C	100	$1,00 . 10^{-2}$	3,3417
	80	$1,25 . 10^{-2}$	3,0665
	75	$1,33 . 10^{-2}$	2,9505
	50	$2,00 . 10^{-2}$	2,5478
	35	$2,85 . 10^{-2}$	2,1873
	25	$4,00 . 10^{-2}$	1,8037

Soluţia Rorbach ($Ba[HgI_4]$) - se prepară prin dizolvarea în apă bidistilată la cald a unui amestec de BaI_2 şi HgI_2 în proporţie de 1 : 1,3. Dizolvarea se face lent pentru a se evita depunerea HgI_2. La 20°C are greutatea specifică 3,588 $g.cm^{-3}$.

Soluţia Brauns (CH_2I_2 - iodura de metilen) - este incoloră, cu miros greu şi neplăcut, extrem de toxică şi instabilă la lumină (se colorează în brun). La 20°C are greutatea specifică 3,32 $g.cm^{-3}$. Este solubilă în eter (greutatea specifică 0,72 $g.cm^{-3}$), tetraclorură de carbon (greutatea specifică 1,58 $g.cm^{-3}$), benzen (greutatea specifică 0,88 $g.cm^{-3}$) etc.

Bromoformul ($CHBr_3$) - incolor, cu miros greu şi neplăcut, extrem de toxic şi caustic (atacă ochii şi organele auditive), instabil la lumină. Solubil în alcool, eter, benzol, toluol, tetraclorură de carbon, benzină, benzen etc. La 20°C are greutatea specifică 2,89 $g.cm^{-3}$. La utilizare prezintă o serie de avantaje: este relativ inert faţă de majoritatea mineralelor şi se filtrează relativ uşor (este

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

un lichid cu mobilitate relativ mare); este uşor solubil în alcool etilic, ceea ce permite obţinerea unor soluţii diluate cu greutăţi specifice bine determinate. Este recomandat pentru separarea mineralelor din probe cu granulaţii < 0,01 mm. Separările cu bromoform se vor efectua obligatoriu sub nişă cu ventilaţie foarte bună, iar aparatura utilizată se va spăla cu alcool etilic absolut.

Caracteristicile analitice ale lichidelor grele uzuale sunt prezentate în *tabelul III.5*, iar mineralele utilizate la etalonarea metodei sunt prezentate în *tabelul III.6*.

III.2-3.
APARATURĂ ŞI PROCEDEE DE LUCRU

Separarea cu lichide grele reclamă o aparatură relativ simplă şi uşor de manipulat. Una dintre cele mai frecvente instalaţii de lucru este prezentată în *figura III.4*. În principiu, instalaţia de lucru constă dintr-o pâlnie de separare (în care se realizează dispersarea probei solide în lichidul greu), o pâlnie de filtrare sau un creuzet filtrat (în care se colectează fracţiunile minerale separate) şi o instalaţie de filtrare la vid.

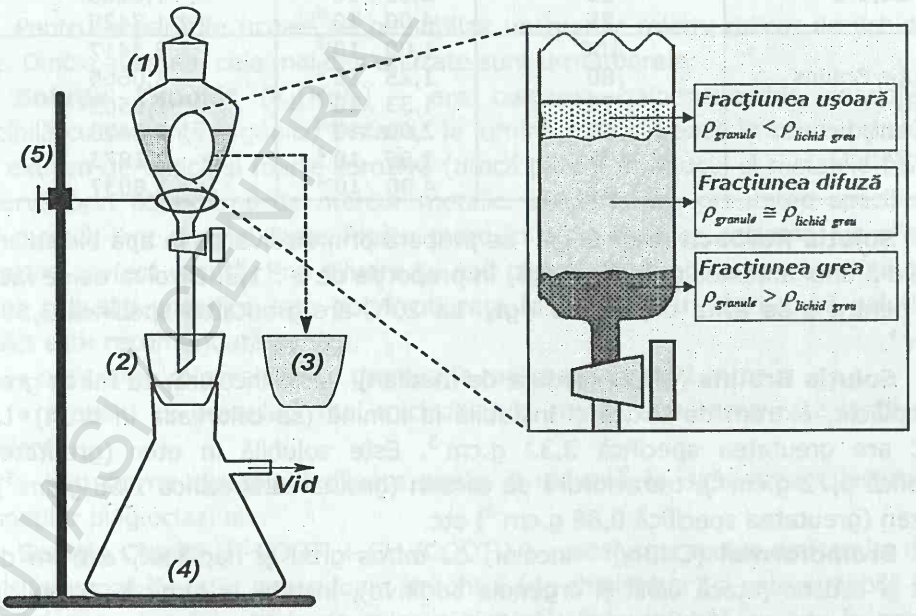


Figura III.4. Schema de principiu a instalaţiei utilizată la separarea mineralelor din soluri prin metoda cu lichide grele: (1) pâlnie de filtrare; (2) creuzete filtrante; (3) vas de trompă (pentru conectare la vid); (4) stativ metalic.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metodologia generală de lucru la separarea mineralelor cu lichide grele [*figura III.5*] cuprinde următoarele etape generale: (**i**) reducerea granulometrică a probei de rocă; (**ii**) sortarea granulometrică; (**iii**) spălarea şi uscarea claselor granulometrice selecţionate pentru separare; (**iv**) separarea propriu-zisă; (**v**) spălarea şi uscarea fracţiunilor minerale separate; (**vi**) evaluarea eficienţei separării.

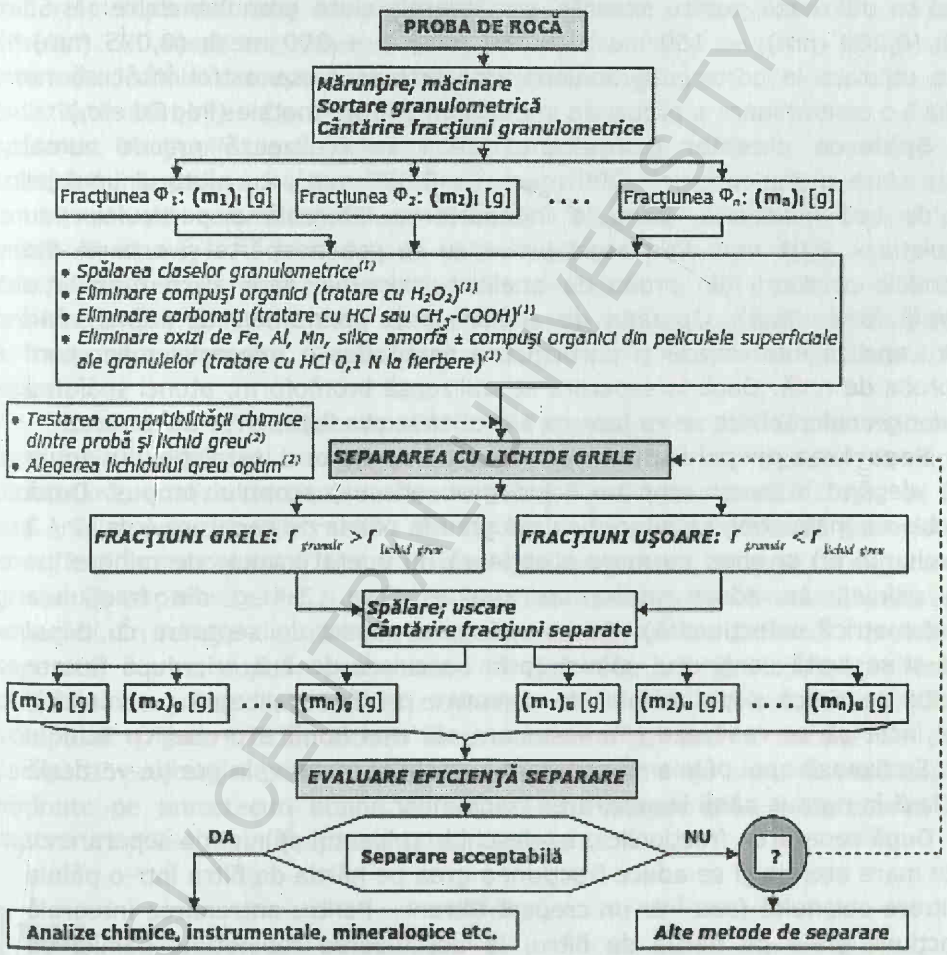


Figura III.5. Algoritmul general de lucru la separarea mineralelor cu lichide grele. Notaţii: (1)se aplică numai dacă este necesar; (2)se aplică numai dacă nu există date în literatură; $(m_j)_i$ – masa iniţială (înainte de separare) a fracţiunii granulometrice Φ_j (j= 1; 2; ...; n); $(m_j)_g$ – masa fracţiunii grele separată din fracţiunea granulometrică Φ_j; $(m_j)_u$ – masa fracţiunii uşoare separată din fracţiunea granulometrică Φ_j.

Reducerea granulometrică – se realizează prin sfărâmarea probei de analizat (roca) într-un mojar de oţel până la o granulaţie aproape omogenă şi

BCU "MIHAI EMINESCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

apoi, după caz, se poate proceda la o măcinare avansată cu un mojar mecanic sau cu o moară cu bile [*v. şi subcapitolul II.3-1*]. Operaţia de reducere granulometrică trebuie efectuată astfel încât să se evite deteriorarea şi contaminarea probei.

Sortarea granulometrică - se realizează cu un set de site calibrate, în vederea separării cu lichide grele fiind reţinute 3-4 clase granulometrice. De obicei se utilizează pentru separări următoarele clase granulometrice: + 65 mesh (0,200 mm); + 150 mesh (0,104 mm) şi + 200 mesh (0,075 mm). Sitele utilizate la sortarea granulometrică trebuie alese astfel încât să nu producă o contaminare a probei de analizat cu diferite metale (Fe; Cu etc.).

Spălarea claselor granulometrice - se realizează practic numai pentru clasa granulometrică -200 mesh (< 0,075 mm), cu ajutorul unui jet slab de apă bidistilată, până la îndepărtarea integrală a particulelor cu granulaţia < 0,01 mm. Prin acest procedeu se pot îndepărta şi o parte din mineralele accesorii din proba de analizat (minerale care au o granulaţie naturală foarte fină). Operaţia de spălare este contraindicată atunci când pentru analize interesează şi participarea cantitativă a mineralelor accesorii din proba de rocă. Dacă la separare se utilizează bromoform, atunci spălarea claselor granulometrice se va face cu alcool etilic absolut.

Separarea propriu-zisă - se realizează cu ajutorul instalaţiei din *figura III.5*, alegând în acest scop un lichid greu adecvat scopului propus. După asamblarea instalaţiei, se aduce lichidul greu în pâlnia de separare (cca. 2 / 3 din volumul ei) şi apoi, cu mare atenţie să nu adere granule de mineral pe şliful pâlniei, se aduce proba de analizat (cca. 3-4 g din fracţiunea granulometrică selecţionată). Se astupă gura pâlniei de separare cu dopul rodat şi se agită conţinutul pâlniei (prin basculare de 2-3 ori; după fiecare operaţie se ridică dopul pâlniei de separare pentru egalizarea presiunilor), astfel încât să se realizeze o amestecare cât mai bună a probei cu lichidul greu. Se fixează apoi pâlnia de separare în stativul metalic, în poziţie verticală şi se lasă în repaus până la separarea fracţiunilor.

După separarea fracţiunilor, se deschide robinetul pâlniei de separare cu foarte mare atenţie şi se aduce fracţiunea grea pe hârtia de filtru într-o pâlnie de filtrare obişnuită (sau într-un creuzet filtrant). Pentru antrenarea integrală a fracţiunii grele pe hârtia de filtru, la deschiderea robinetului pâlniei de separare se lasă să se scurgă (în 4-5 etape) cca. 1/2 până la 2/3 din volumul de lichid greu dintre fracţiunile granulometrice (fracţiunea uşoară şi fracţiunea grea) separate în pâlnia de separare. După colectarea integrală a fracţiunii grele, se schimbă pâlnia de filtrare cu alta curată şi perfect uscată (sau, după caz, cu un creuzet filtrant) şi prin acelaşi procedeu se colectează fracţiunea uşoară. Înainte de colectarea fracţiunilor minerale separate, creuzetele filtrante sau, după caz, hârtiile de filtru se cântăresc la balanţa analitică. După

filtrarea completă lichidul greu rezidual se colectează într-un recipient separat în vederea regenerării, iar fracţiunile minerale separate se spală cu solvenţii adecvaţi pe hârtia de filtru (sau în creuzetul filtrant).

Spălarea şi uscarea fracţiunilor separate. Dacă s-a utilizat pentru separare soluţie Thoulét, spălarea se face cu apă bidistilată fierbinte, iar controlul spălării se face în filtrat cu soluţie 0,1 N $AgNO_3$ (spălarea fracţiunii minerale separate este completă când azotatul de argint nu mai tulbură filtratul). În acest caz, fracţiunea uşoară care rămâne aderentă pe pereţii interiori ai pâlniei de separare se aduc pe hârtia de filtru prin antrenare cu apă bidistilată fierbinte. Dacă pentru separare s-a utilizat bromoform, atunci spălarea fracţiunilor granulometrice şi a pâlniei de separare (în vederea colectării integrale a fracţiunii uşoare) se va face cu alcool etilic absolut sau un alt solvent convenabil. După spălare, fracţiunile minerale separate se usucă în etuvă la o temperatura convenabil aleasă astfel încât să nu se deterioreze termic mineralele componente ale probei. O încălzire timp de 8-14 ore în etuvă la 65 - 80°C este suficientă pentru a se realiza uscarea completă a fracţiunilor separate. După uscare, fracţiunile separate se păstrează în exicator.

Evaluarea eficienţei separării - se poate realiza prin diferite metode, în funcţie de scopul urmărit prin separare: analiza microscopică la lupa binoculară; analize chimice; analize termice; analize prin spectroscopie de IR sau analize prin difracţie raze X. Din datele analitice se calculează parametrii specificaţi în *subcapitolul III.1-3* (factorul de recuperare, factorul de separare, gradul de separare etc.) şi pe baza valorilor acestora se apreciază calitatea separării. În funcţie de situaţie, se poate trece la analiza chimică a probelor separate, sau se supune proba unor noi separări, prin aceeaşi metodă sau utilizând alte metode, până la obţinerea unui grad de separare analitic acceptabil [*figura III.5*]. Pentru interpretarea riguroasă a datelor se pot compara rezultatele exprimentale obţinute pe probele de lucru cu rezultatele obţinute pe amestecuri etalon de minerale preparate prin amestecarea în raport 1:1 a 2-4 minerale prezentate în *tabelul III.6*.

III.2-4.
RECOMANDĂRI GENERALE. APLICABILITATEA ŞI LIMITELE METODEI

Separarea cu lichide grele nu permite o fracţionare cantitativă riguroasă a unei probe de rocă până la fracţiuni practic monominerale, nici chiar după 5-6 cicluri de separare cu acelaşi lichid greu sau combinând 2-3 tipuri de lichide grele diferite. Aceasta deoarece granulele de minerale sunt heterogene din

punctul de vedere al compoziţiei chimico-mineralogice, chiar şi în cazul fracţiunilor granulometrice fine. De obicei, granulele de minerale conţin incluziuni fluide sau de alte minerale, porozităţi etc., care determină modificarea greutăţii specifice. Pentru a se mări eficienţa separării, este recomandată aplicarea succesiva a 2-3 metode de separare diferite pe aceeaşi probă. În acest scop este utilizată următoarea succesiune de metode:

Sortare granulometrică → Separare cu lichide grele → Separare magnetică

Este recomandată utilizarea unui ciclu de 4-5 separări cu lichide grele, utilizând în acest scop 2-3 lichide grele diferite, urmată de o separare magnetică a fracţiunilor minerale obţinute după separarea cu lichide grele. În acest mod se pot obţine fracţiuni practic monominerale (puritate: 99 - 99,85 %).

Tabelul III.6. Mineralele utilizate la prepararea etaloanelor pentru separarea cu lichide grele şi pentru separarea magnetică [*D. Bulgariu, 2002; 2005*].

Mineral	Observaţii	Culoare	G.s. [$g.cm^{-3}$]	χ [CGS].10^6
Cuarţ	Reactiv, p.a	Alb	2,606÷2,628	- 0,6391
Granat	Grossular – 5 % andradit	Galben-verzui	3,792÷3,805	+ 42,3081
Mică (Biotit)	Pegmatite cu mică	Negru-brun	2,960÷3,129	+28,6069
Turmalină	-	Negru-brun	2,976÷3,148	+ 41,2275
Zircon	-	Gri-cenuşiu	4,588÷4,614	+ 0,4083
Piroxeni	cca 65 % wollastonit	Galben - roşcat	2,916÷3,171	+ 38,5581
Calcit	-	Alb-lăptos	1,106÷1,434	- 0,3977
Siderit	Reactiv, p.a.	Brun	3,689÷3,705	+ 98,3744
Sticlă vulcanică riolitică (perlit)	-	Cenuşiu - verzui	1,155÷1,210	+ 0,1894
Feldspat(3) (Ortoclaz)	-	Slab roz	2,652÷2,714	- 0,4387

G.s. = greutatea specifică. χ = susceptibilitatea magnetică specifică. p.a. – puritate analitică

La alegerea lichidelor grele pentru separare trebuie să se aibă în vedere şi tipul analizei care urmează a fi efectuată ulterior pe fracţiunile minerale separate:

- dacă fracţiunile minerale separate vor fi utilizate pentru geodatare, atunci este contraindicată utilizarea lichidelor grele care conţin potasiu;
- dacă prin analizele ulterioare separării se urmăreşte determinarea unor elemente chimice ca: Hg, K, Tl, Cd, W, B, I etc., este recomandată utilizarea la separare a lichidelor grele de natură organică (exemplu: bromoform sau soluţie Brauns).

Alegerea lichidului greu pentru separare are o importanţă capitală, atât pentru eficienţa separării, cât şi asupra rezultatelor analizelor fizico-chimice sau mineralogice care se vor efectua ulterior cu fracţiunile minerale separate.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Principalele aspecte de care trebuie să se ţină cont la alegerea adecvată a lichidelor grele pentru separări sunt:

- natura petrografică, complexitatea şi granulaţia probei;
- scopul urmărit prin separare (dimensionarea metodei; separarea unor minerale în vederea analizei);
- natura mineralelor care trebuie separate;
- timpul de analiză, dotarea laboratorului şi costurile.

Dacă nu există recomandări practice referitoare la separarea mineralelor din proba studiată, atunci se impune realizarea preliminară a unor investigaţii pentru alegerea optimă a lichidului greu şi a condiţiilor de lucru.

Testarea compatibilităţii chimice dintre probă şi lichid greu – se realizează prin amestecarea unei cantităţi determinate din proba de lucru (adusă la o granulaţie convenabilă) cu un volum măsurat din lichidul greu ce urmează a fi utilizat. Se recomandă ca operaţia să se efectueze în pahare Berzelius de bună calitate sau în vase de teflon (pentru a se evita contaminările). La intervale de timp bine stabilite se va studia agresivitatea lichidului greu asupra probei prin analiza fazelor solide (analize microscopice; difracţie cu raze X; spectroscopie de IR etc.) şi a fazelor lichide (determinarea componenţilor chimici levigaţi din fazele solide). Obiectivele acestui test preliminar sunt următoarele:

- determinarea timpului optim de contact dintre faze şi a raportului de amestecare dintre acestea;
- obţinerea de informaţii preliminare asupra compoziţiei mineralogice a probei (carbonaţi, sulfuri, materie organică etc.);
- obţinerea de informaţii referitoare la condiţiile de lucru: solvent pentru diluţia lichidului greu, aparatura de lucru (sticlă, teflon etc.), temperatura de lucru etc.

Dacă proba supusă analizei conţine componenţi cu reactivitate chimică ridicată faţă de lichidele grele uzuale, se procedează la eliminarea acestora printr-o metodă adecvată scopului urmărit:

- materia organică: se poate elimina prin extracţie cu solvenţi (urmată de analiza chimică organică pe fracţiunea extrasă), prin tratare cu HNO_3 diluat, apă oxigenată (sau alţi reactivi – *v. subcapitolul II.3-4.6*) sau prin calcinare uşoară;
- carbonaţii: se pot elimina prin tratare cu H_3C-COOH sau HCl diluat (la cald sau la rece) sau prin calcinare uşoară.

La efectuarea acestor tratamente trebuie să se aibă în vedere că proba rămasă va avea compoziţia chimică şi mineralogică modificată comparativ cu proba iniţială luată în lucru.

Alegerea lichidului greu optim. Dacă proba de lucru nu este cunoscută (nu se cunoaşte nici măcar aproximativ compoziţia ei mineralogică), atunci se procedează la fracţionarea acesteia lucrându-se pe probe paralele şi utilizând 2-3 lichide grele pure în ordinea crescătoare a greutăţii specifice. Ulterior, se vor

utiliza ca probe de lucru fracţiunile grele rezultate din separările anterioare, deoarece gradul de contaminare al fracţiunilor grele este în general mai redus decât a fracţiunilor uşoare. Fracţiunile uşoare obţinute la prima separare sunt supuse ulterior unor noi fracţionări utilizându-se soluţii diluate ale aceluiaşi lichid greu. În final, fracţiunile minerale separate se cântăresc şi se supun analizelor fizico-chimice. Cu aceste rezultate se evaluează eficienţa separării, puritatea fracţiunilor obţinute şi se stabilesc condiţiile optime de lucru.

Pentru lichidele grele uzuale, în separările curente realizate pe roci obişnuite (riolite, andezite, bazalte, granite etc.), timpii optimi de contact dintre faze sunt:

- soluţie Thoulet: 10-25 minute;
- soluţie Clerici: 15-20 minute:
- bromoform: 20-45 minute;
- soluţie Brauns: 5-10 minute.

În general, sunt necesare precauţii suplimentare la separarea mineralelor din probe de soluri, roci sedimentare, aluviuni şi sedimente.

Atât la efectuarea testelor preliminare, cât şi la realizarea separărilor efective, este recomandat să se lucreze cu probe având granulaţia uniformă. Din acest motiv se vor lua în lucru fracţiunile granulometrice obţinute prin sitarea materialului iniţial mărunţit, adecvat cu tipul de lichid greu utilizat. De exemplu:

- la separarea mineralelor din probele cu granulaţia > 0,01 mm se recomandă soluţia Thoulet pură sau soluţia Clerici la un raport de diluţie 1:3;
- pentru fracţiunile cu granulaţia < 0,01 mm se recomandă utilizarea bromoformului sau soluţia Brauns la un raport de diluţie de 1:3.

La alegerea lichidului greu şi a granulaţiei probei se va avea în vedere şi realizarea condiţiilor optime pentru reducerea ponderii fracţiunii difuze şi a gradului de contaminare reciprocă a fracţiunilor minerale separate.

III.3.
SEPARAREA MINERALELOR PRIN METODA MAGNETICĂ IZODINAMICĂ

Separarea mineralelor prin metoda magnetică izodinamică este cea mai frecvent utilizată în geochimia analitică, atât pentru fracţionarea (în grupuri de minerale cu proprietăţi magnetice foarte apropiate), cât şi pentru separarea fracţiunilor monominerale din probele geologice multicomponente. Aparatura utilizată la separarea magentică izodinamică este uşor de manipulat, iar metodologia de lucru este simplă. Comparativ cu metoda de separare cu lichide grele, metoda magnetică izodinamică permite obţinerea unor fracţiuni minerale cu puritate mai mare.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.3-1.
PRINCIPII TEORETICE

Separarea magnetică izodinamică are la bază capacitatea mineralelor de a interacţiona în mod diferit cu un câmp magnetic extern, ca o consecinţă a proprietăţilor magnetice diferite ale mineralelor. Astfel, la interacţiunea cu un câmp magnetic extern, mineralele se vor distribui în mod diferit, unele fiind atrase spre zonele cu intensitatea maximă a câmpului magnetic, iar altele vor fi respinse în zonele cu intensitate minimă a liniilor de câmp magnetic. În mod real, distribuţia diferenţiată a mineralelor într-un câmp magnetic se realizează sub acţiunea combinată a mai multor forţe: magnetică, gravitaţională, forţele de frecare, forţele superficiale etc., în cadrul cărora forţa magnetică este dominantă.

III.3-1.1.
MAGNETISMUL MINERALELOR

Magnetismul este o proprietate generală a mineralelor, astfel că, practic, nu există minerale nemagnetice. În principiu, magnetismul unui mineral, care se evidenţiază la interacţiunea acestuia cu un câmp magnetic extern, este generat de mişcarea electronilor în atomi, ioni, molecule şi / sau cristale. Ca proprietate macroscopică, *magnetizarea* (momentul magnetic total; intensitatea de magnetizare, I) reprezintă suma vectorială a momentelor magnetice ale tuturor atomilor, ionilor sau moleculelor dintr-un cm^3 de substanţă (mineral). Magnetizarea indusă în 1 cm^3 de substanţă de un câmp magnetic extern H este direct proporţională cu intensitatea câmpului magnetic inductor (extern):

$$I = \chi_{vol} \times H \qquad \text{(III.53)}$$

în care: I - intensitatea de magnetizare; H - intensitatea câmpului magnetic extern; χ_{vol} - constantă de proporţionalitate numită *susceptibilitate magnetică de volum*; este o proprietate specifică fiecărui mineral, independentă de intensitatea câmpului magnetic extern; în practică, susceptibilitatea magnetică a unui mineral se mai poate exprima şi sub următoarele forme:

- raportată la unitatea de masă → *susceptibilitate magnetică specifică*, χ_m, corelată cu χ_{vol} prin relaţia:

$$\chi_m = \frac{\chi_{vol}}{d} \qquad \text{(III.54)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY
B.C.U. M. EMINESCU IAŞI

• raportat la un mol de substanţă → *susceptibilitate magnetică molară*, χ_{mol}, corelată cu χ_m şi χ_{vol} prin relaţia:

$$\chi_{mol} = M \times \chi_m = \frac{M}{d} \times \chi_{vol} \qquad \text{(III.55)}$$

în care: d - densitatea mineralului; M - masa formulară a mineralului.

Relaţia III.53 este riguros valabilă doar pentru intensităţi mici ale câmpului magnetic extern. La intensităţi mari ale câmpului magnetic extern, magnetizarea, în special la mineralele paramagnetice şi feromagnetice, tinde la o valoare limită, adică se atinge o stare de saturaţie magnetică.

La interacţiunea unui mineral cu un câmp magnetic extern, vectorii momentelor magnetice ale particulelor componente ale acestuia se orientează în raport cu vectorul câmp magnetic extern $\vec{H}$, adică are loc fenomenul de magnetizare (în mineral se induce un câmp magnetic). Raportul dintre câmpul magnetic indus (inducţia magnetică $\vec{B}$) şi câmpul magnetic inductor (câmpul magnetic extern, $\vec{H}$) defineşte *permeabilitatea magnetică*:

$$\vec{\mu} = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \qquad \text{(III.56)}$$

Permeabilitatea magnetică este corelată cu susceptibilitatea magnetică prin relaţia:

$$\mu = 4.\pi.\chi + 1 \qquad \text{(III.57)}$$

În funcţie de valoarea permeabilităţii magnetice, respectiv a susceptibilităţii magnetice, cât şi după modul de variaţie a acestor parametri cu temperatura, mineralele pot fi grupate în trei clase: minerale diamagnetice, minerale paramagnetice şi minerale feromagnetice.

Mineralele diamagnetice ($\mu < 1$; $B < H$). Câmpul magnetic indus în mineral este mai slab decât câmpul magnetic inductor, iar susceptibilitatea magnetică are valori negative mici. Într-un câmp magnetic neomogen, mineralele diamagnetice sunt respinse către zone cu densitatea minimă a liniilor de câmp, iar într-un câmp magnetic omogen intens, mineralele diamagnetice se orientează perpendicular pe liniile de câmp, opunând rezistenţă trecerii acestora. În mineralele diamagnetice se induce un câmp magnetic orientat în sens opus câmpului magnetic extern (inductor). Sunt minerale diamagnetice cele care conţin în structura lor numai nivele energetice (orbitale atomice sau moleculare) complet ocupate cu electroni. Deoarece toate mineralele conţin în structura lor şi niveluri energetice complet ocupate cu electroni, diamagnetismul apare ca o proprietate generală a mineralelor. În cazul mineralelor care conţin şi nivele energetice parţial ocupate cu electroni, diamagnetismul poate fi mascat de alte fenomene magnetice (paramagnetism, feromagnetism etc.).

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mineralele paramagnetice ($\mu > 1$; $B > H$). Câmpul magnetic indus în mineral este mai puternic decât câmpul magnetic inductor şi orientat paralel cu acesta, iar susceptibilitatea magnetică are valori pozitive mari. Într-un câmp magnetic omogen, mineralele paramagnetice se orientează paralel cu liniile de câmp, iar în câmp magnetic neomogen acestea sunt atrase spre zonele cu densitatea maximă a liniilor de forţă. În principiu, paramagnetismul mineralelor este determinat de existenţa la nivelul structurii acestora a electronilor necuplaţi. Pentru aprecieri cantitative riguroase ale valorii susceptibilităţii magnetice molare trebuie să se ţină cont şi de contribuţia componentei diamagnetice, adică:

$$\chi_{mol} = \chi_{mol}^{(p)} + \chi_{mol}^{d} \qquad \text{(III.58)}$$

în care: $\chi^{(p)}_{mol}$ - susceptibilitate molară paramagnetică; $\chi^{(d)}_{mol}$ - susceptibilitate molară diamagnetică.

În funcţie de modul de variaţie al susceptibilităţii molare paramagnetice cu temperatura, se pot deosebi următoare clase de minerale paramagnetice:

- minerale cu paramagnetism „variabil" - la care $\chi^{(p)}_{mol}$ variază liniar cu temperatura; exemple: sideritul ($FeCO_3$); cationii metalelor tranziţionale şi ai lantanidelor etc.;
- minerale cu paramagnetism „constant" (numite şi minerale antiferomagnetice) - la care variaţia $\chi^{(p)}_{mol}$ cu temperatura prezintă forme particulare; exemple: γ-Fe; Cr; Mn; FeO; MnO; CoO; NiO; TiO_2; VO_2; CrO_2; MnO_2; MnSe; MnF_2; FeF_2; $CrCl_2$; $FeCl_2$; $CoCl_2$; $NiCl_2$ etc.;
- minerale cu paramagnetism de tip Pauli - la care valoarea $\chi^{(p)}_{mol}$ este foarte mică ($\sim 10^{-6}$), dependentă de temperatură după o lege cu caracter particular; exemplu: W (18-100°C);
- minerale cu paramagnetism independent de temperatură - la care $\chi^{(p)}_{mol}$ are valori foarte mici, independente de temperatură; exemplu: $KMnO_4$.

Mineralele feromagnetice. Au susceptibilităţi magnetice pozitive foarte mari, dependente de: temperatură, intensitatea câmpului magnetic extern şi de „istoria" magnetică, termică şi mecanică a mineralului. La o anumită valoare a temperaturii acestea pot deveni paramagnetice variabile şi posedă o limită de saturaţie magnetică.

Feromagnetismul este o proprietate a unor reţele cristaline de tip metalic (metale, aliaje, compuşi intermetalici) sau de tip ionic (oxizi simpli sau micşti, halogenuri, hidruri, azoturi, boruri etc.) care au o permeabilitate magnetică foarte mare, iar sub influenţa unui câmp magnetic extern pot suferi o magnetizare puternică. Spre deosebire de mineralele paramagnetice, cele feromagnetice îşi păstrează starea de magnetizare şi după îndepărtarea câmpului magnetic extern (exemple: Fe; Co; Ni; Gd; CrO_2; MnAs; MnSb; MnBi; Cu_2MnAl; MnB; UH_3; Fe_3C etc.).

În cadrul mineralelor feromagnetice s-a separat o categorie aparte - *feritele* - care manifestă o serie de proprietăţi distincte, desemnate prin termenul de *ferimagnetism*. În general, prin ferimagnetism se desemnează ansamblul proprietăţilor magnetice ale feritelor (oxizi micşti de tipul spinelilor: $M^{II}Fe_2O_4$; M^{II} = Fe; Ni; Mn; Zn etc.), evidenţiate (ca şi la feromagnetice) printr-o magnetizare spontană diferită a unor domenii în interiorul structurii mineralelor, cu tendinţă de saturaţie magnetică, fenomene de magnetostricţiune, un punct Curie la care magnetizarea spontană dispare (ferimagnetismul trecând în paramagnetism) etc; exemple: oxizii micşti de tipul spinelilor; FeO; F_2O_3; $CaTiO_3$ (peroskiwit); FeS (pirotina) etc.

III.3-1.2.
FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ SUSCEPTIBILITATEA MAGNETICĂ

Dintre factorii care pot influenţa, într-un mod sau altul, susceptibilitatea magnetică a mineralelor, cei mai importanţi sub aspect practic (şi care vor fi discutaţi în continuare) sunt: temperatura; câmpul magnetic extern; structura cristalină şi compoziţia chimică a granulelor de minerale; dimensiunile şi modul de asociere al granulelor de minerale; natura şi concentraţia impurităţilor din structura mineralelor; natura şi concentraţia impurităţilor adsorbite pe suprafaţa granulelor de minerale.

Temperatura. Cu excepţia mineralelor diamagnetice, temperatura poate influenţa în mod semnificativ susceptibilitatea magnetică a celorlalte minerale (paramagnetice şi feromagnetice). Eliminarea efectelor temperaturii asupra eficienţei şi reproductibilităţii separărilor magnetice se poate realiza prin termostatarea aparaturii de lucru. O interpretare riguroasă a rezultatelor separărilor magnetice trebuie să ţină cont şi de influenţele pe care le pot avea variaţiile accidentale de temperatură în timpul sampling-ului şi al separărilor propriu-zise.

Câmpul magnetic extern. Influenţează semnificativ susceptibilitatea magnetică a mineralelor feromagnetice şi, într-o anumită măsură, a celor paramagnetice:

- susceptibilitatea mineralelor diamagnetice este independentă de temperatură şi de câmpul magnetic extern;
- susceptibilitatea mineralelor paramagnetice variază direct proporţional cu intensitatea câmpului magnetic extern şi invers proporţional cu temperatura.

În principiu, câmpul magnetic extern poate influenţa valoarea susceptibilităţii magnetice a mineralelor pe două căi:

BCU BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

• direct – prin dependenţa intrinsecă dintre susceptibilitatea magnetică (χ) şi intensitatea câmpului magnetic extern (H);

• indirect – prin interacţiunile reciproce dintre granulele de minerale (*efecte secundare de magnetizare*).

La introducerea unei granule de mineral, cu susceptibilitate magnetică relativ ridicată, într-un câmp magnetic intens, magnetizarea produsă în interiorul granulei va determina o comportare a acesteia asemănătoare cu cea a unui magnet. Astfel, câmpul magnetic propriu al granulei de mineral va determina o amplificare relativă a câmpului magnetic indus în granulele de minerale vecine. Dacă nu apare *fenomenul de floculare magnetică*, efectul global al acestor interacţiuni determină în principiu o mărire relativă a eficienţei separării.

În cazul fracţiunilor granulometrice fine, când acestea conţin minerale cu susceptibilităţi magnetice ridicate, sau când tratamentul anterior al probei supuse separării a modificat proprietăţile magnetice şi / sau superficiale ale granulelor de mineral, sub acţiunea unui câmp magnetic intens se poate produce fenomenul de floculare magnetică. Apariţia acestui fenomen are efecte negative asupra calităţii separării şi induce dificultăţi mari în fixarea condiţiilor experimentale optime de lucru. În astfel de cazuri:

• fie se separă agregatele de granule în ansamblul lor, ulterior urmând a fi dispersate şi separate componentele acestuia;

• fie se dispersează granulele din agregatul de particule şi se modifică în mod controlat condiţiile de lucru astfel încât să se evite apariţia din nou a fenomenului.

Structura cristalină şi compoziţia chimică a mineralelor. Inducţia magnetică, $\vec{B}$, este o proprietate vectorială dependentă de simetria cristalelor şi de compoziţia lor chimică:

• mineralele amorfe şi cele izotrope prezintă aceleaşi proprietăţi magnetice indiferent de direcţiile cristalografice;

• la mineralele anizotrope, inducţia magnetică, $\vec{B}$, va prezenta valori diferite de-a lungul direcţiilor cristalografice.

Mineralele anizotrope uniax prezintă, în general, un minim sau un maxim al magnetizării pe direcţia axei cristalografice principale, iar cele biaxe prezintă trei direcţii de magnetizare diferite, rectangulare între ele. Mineralele diamagnetice uniax pozitive se plasează perpendicular pe direcţia ecuatorială a elipsoidului de inducţie magnetică (exemplu: calcitul), iar cele uniax negative prezintă deviaţii, în general, slabe (exemplu: zirconul). Mineralele paramagnetice uniax pozitive sunt atrase mai puternic în direcţia axei ecuatoriale a elipsoidului de inducţie magnetică (exemplu: sideritul), iar cele uniax negative sunt atrase mai puternic în direcţia axei de rotaţie (exemple:

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

berilul, turmalina, vezuvianul etc.). Mineralele polimorfe vor prezenta, pentru fiecare formă polimorfă de cristalizare, o comportare magnetică proprie - exemplu: dintre cele 4 forme alotrope ale Fe metalic, numai forma α-Fe prezintă un magnetism puternic.

Dimensiunile şi modul de asociere al granulelor. Dimensiunile granulelor de mineral (granulaţia probei) au o influenţă relativ mică asupra susceptibilităţii magnetice, însă acest factor influenţează semnificativ viteza de deplasare a particulelor de mineral în interiorul separatorului magnetic, cât şi modul de asociere al granulelor de minerale în câmp magnetic.

Orice granulă de rocă are un anumit grad de heterogenitate chimico-mineralogică. Coprezenţa în aceeaşi granulă a 2-3 minerale cu proprietăţi magnetice diferite influenţează, uneori foarte mult, intensitatea interacţiunii dintre granulă şi câmpul magnetic din interiorul separatorului. În principiu, mineralul dominant cantitativ în granula de rocă va determina comportarea granulei în câmp magnetic. Dacă granula conţine, chiar în cantităţi mici, minerale cu proprietăţi magnetice puternice (fero-, feri- sau antifero-magnetice), influenţa acestora asupra comportării granulei în câmp magnetic nu mai poate fi neglijată. Eliminarea, cel puţin parţială, a influenţei heterogenităţii magnetice a granulelor de rocă se poate face utilizând la separare clase granulometrice fracţionate în prealabil cu lichide grele (sau prin alte procedee de separare nedistructive).

Natura şi concentraţia impurităţilor chimice. În fracţiunile granulometrice supuse separărilor, impurităţile pot să apară sub două forme:

- ca elemente minore sau urme (cu proprietăţi magnetice diferite de cele ale mineralului „pur") în structura mineralului;
- ca specii chimice (ioni, molecule, coloizi etc.) fixate la suprafaţa granulelor de mineral (prin adsorbţie, chemosorbţie, schimb ionic etc.).

Impurităţile din structura mineralelor, chiar dacă sunt prezente în cantităţi mici, deoarece posedă proprietăţi magnetice foarte puternice, modifică semnificativ susceptibilitatea magnetică a mineralelor, mai ales în cazul claselor granulometrice mici, sau a fracţiunilor uşoare obţinute prin separare cu lichide grele.

Atât prin tratamentul preliminar (mărunţire, sortare granulometrică, spălare, separări anterioare etc.), cât şi din mediul natural de geneză a rocii, se pot fixa pe suprafeţele granulelor de rocă diferite impurităţi cu proprietăţi magnetice diferite de cele ale granulei. Acestea pot modifica valoarea susceptibilităţii magnetice a granulelor de mineral, sau pot favoriza apariţia fenomenului de floculare magnetică. Influenţele impurităţilor fixate la suprafaţa granulelor sunt mai accentuate în cazul fracţiunilor granulometrice mici. Diminuarea acestor influenţe negative asupra randamentului de separare se poate realiza printr-un control riguros a operaţiilor din etapa de sampling.

III.3-2.
APARATURA

III.3-2.1.
SEPARATORUL IZODINAMIC FRANTZ

Componenta principală a separatorului izodinamic Frantz [*figura III.6*] este un electromagnet cu polii având o formă specială. Central, între polii electromagnetului este plasat sistemul de transport şi vibraţie. Electromagnetul poate fi rotit (înclinat) în orice direcţie cu ajutorul a două dispozitive mecanice, astfel încât aparatul poate lucra sub un număr relativ mare de variante de înclinare, măsurate prin unghiurile θ şi φ. Electromagnetul este alimentat cu curent continuu prin intermediul unui stabilizator cu seleniu, iar intensitatea curentului de alimentare poate fi variată între 0 şi 2,00 Amperi cu ajutorul unui potenţiometru.

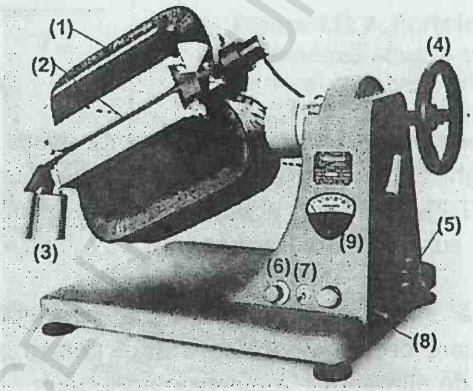


Figura III.6. Separatorul izodinamic Frantz: (1) electromagnet; (2) calea de transport şi vibraţie; (3) containere pentru colectarea fracţiunilor separate; (4) dispozitiv de modificare a pantei transversale; (5) potenţiometru alimentare electromagnet; (6) potenţiometru alimentare dispozitiv de vibraţie; (7) întrerupător dispozitiv de vibraţie; (8) întrerupător alimentare electromagnet; (9) ampermetru [*N. Iorga, 1981*]

Sistemul de transport şi vibraţie constă dintr-o cuvă confecţionată dintr-un material diamagnetic, prevăzută la capătul inferior cu o bifurcaţie care are rolul de a intercepta fracţiunile minerale separate şi de a le dirija spre cele două containere de colectare (confecţionate tot din materiale diamagnetice). La partea superioară sistemul de transport şi vibraţie este prevăzut cu o pâlnie de alimentare şi un dispozitiv care asigură vibraţia sistemului de

transport. Prin modul de montare, pâlnia de alimentare permite şi dozarea debitului de material care intră în separator. Dispozitivul de vibraţie permite reglarea intensităţii vibraţiilor pe o scara de la 0 la 10, cu ajutorul unui potenţiometru.

Proba de rocă, care urmează a fi separată este introdusă între polii electromagnetului prin pâlnia de alimentare. În sistemul de transport, granulele de minerale se deplasează de-a lungul polilor electromagnetului [*figura III.6*] sub acţiunea forţei magnetice şi a propriei sale greutăţi. Sistemul de transport este înclinat faţă de orizontală cu un unghi φ şi un unghi Θ. În mişcarea sa de-a lungul sistemului de transport, sub acţiunea câmpului magnetic, granulele de minerale cu susceptibilitate magnetică mare vor fi atrase spre spaţiul îngust dintre polii electromagnetului (zona cu intensitate maximă a câmpului magnetic), iar cele cu susceptibilităţi magnetice mici vor fi deviate foarte puţin de la traiectoria lor iniţială. Fluxul de granule separate este interceptat de bifurcaţia de la partea inferioară a sistemului de transport şi dirijate spre containerele de colectare.

III.3-2.2.
TEORIA SEPARĂRII

Electromagnetul separatorului izodinamic Frantz poate fi înclinat faţă de orizontală după un unghi Θ (panta transversală) şi după un unghi φ (panta longitudinală) [*figura III.7*]. În interiorul separatorului, asupra unei granule de mineral cu masa „m" şi susceptibilitatea magnetică „χ_m" acţionează două forţe principale:

- forţa magnetică - orientată perpendicular pe direcţia de cădere a granulei de mineral şi care are o valoare constantă pentru o anumită valoare a intensităţii curentului de alimentare a electromagnetului;
- forţa gravitaţională - orientată în direcţia maximului pantei, F_g.

În determinarea mişcării granulei de mineral în interiorul separatorului intervine forţa magnetică:

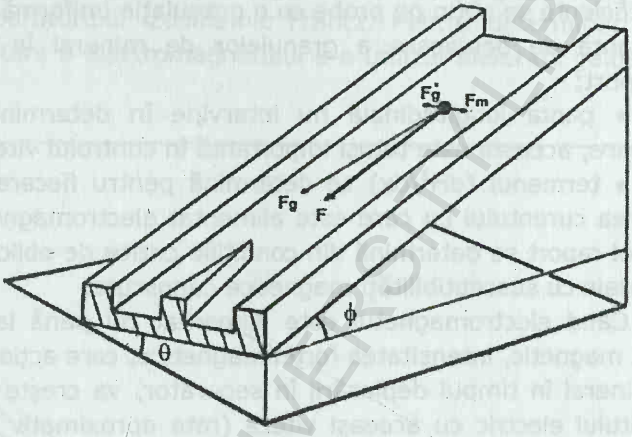
$$F_m = \chi.m.\left(\frac{dH^2}{dx}\right)\cdot 10^{-5};\quad [N] \qquad \text{(III.59)}$$

şi componenta forţei gravitaţionale după unghiul θ:

$$F_g' = m.g.\sin\vartheta.10^{-5};\quad [N] \qquad \text{(III.60)}$$

în care: χ - susceptibilitatea magnetică; m - masa granulei de mineral; x - distanţa parcursă de granulă; mărimea (dH^2/dx) - are valoarea determinată de intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului şi de forma

profilului polilor acestuia; pentru un anumit tip de profil al polilor electromagnetului acest raport are o valoare constantă; g - acceleraţia gravitaţională; Θ - panta transversală [°].



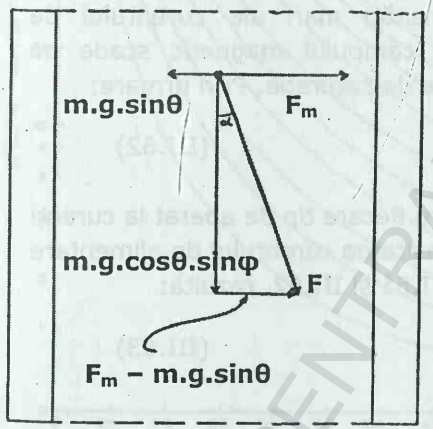


Figura III.7. Forţele care acţionează asupra unei granule de mineral în interiorul separatorului magnetic izodinamic Frantz [*N. Iorga, 1981*]

În funcţie de raportul dintre forţele F_m şi F_g', se pot distinge trei cazuri:

- dacă $F_m < F_g'$: granula de mineral se deplasează în josul pantei separatorului;
- dacă $F_m > F_g'$: granula de mineral se deplasează în susul pantei separatorului;
- dacă $F_g' = F_m$: asupra granulei de mineral va acţiona o forţă rezultantă F [*figura III.7*] sub acţiunea căreia se realizează efectiv separarea; în acest caz din relaţiile III.59 şi III.60 rezultă:

$$m.g.\sin\theta.10^{-5} = \chi.m.\left(\frac{dH^2}{dx}\right).10^{-5} \quad \Rightarrow \quad \frac{\sin\theta}{\chi} = \left(\frac{1}{g}\right)\cdot\left(\frac{dH^2}{dx}\right) \qquad \text{(III.61)}$$

Din ecuaţia III.61 rezultă următoarele:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• acţiunea separatorului magnetic asupra unei granule de mineral este determinată exclusiv de susceptibilitatea magnetică a acesteia, fiind practic independentă de masă şi densitatea granulei; de menţionat că separările cele mai eficiente se obţin pe probe cu o granulaţie uniformă, care asigură o viteză constantă de deplasare a granulelor de mineral în lungul sistemului de transport;

• panta longitudinală nu intervine în determinarea parametrilor de separare; aceasta este totuşi importantă în controlul vitezei de separare;

• termenul (dH^2/dx) se determină pentru fiecare aparat în parte prin varierea curentului cu care este alimentat electromagnetul; practic, valoarea acestui raport se determină din condiţiile critice de oblicitate şi curent, pentru materiale cu susceptibilităţi magnetice cunoscute.

Când electromagnetul este alimentat nu până la saturarea liniilor de câmp magnetic, intensitatea forţei magnetice, care acţionează asupra granulei de mineral în timpul deplasării în separator, va creşte odată cu intensitatea curentului electric cu aceeaşi viteză (rata aproximativ constantă), indiferent de poziţia granulei în separator. La intensităţi mari ale curentului de alimentare viteza de variaţie a intensităţii câmpului magnetic scade pe măsură ce miezul electromagnetului se apropie de saturaţie. Prin urmare:

$$\left(\frac{1}{g}\right)\left(\frac{dH^2}{dx}\right) = K.i^n \qquad \text{(III.62)}$$

în care: K – constantă, este determinată pentru fiecare tip de aparat la curenţi slabi; n – constantă, în general n = 2; i - intensitatea curentului de alimentare a electromagnetului. Ţinând cont de relaţiile III.61 şi III.62, rezultă:

$$\left(\frac{\sin\theta}{\chi}\right) = K.i^n \qquad \text{(III.63)}$$

III.3-2.3. CALIBRAREA SEPARATORULUI MAGNETIC FRANTZ

Pentru calibrarea separatorului izodinamic Frantz se utilizează trei compuşi anorganici (trei sulfaţi) cu susceptibilităţi magnetice bine cunoscute (şi culori diferite):

• sulfatul dublu de fier şi amoniu: $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2.2H_2O$; cu susceptibilitatea magnetică: $\chi_m = 32{,}4.10^{-6}$ e.m.u/gram, la 20°C;

• sulfatul de nichel: $NiSO_4.(6\text{-}7)H_2O$; cu susceptibilitatea magnetică: $\chi_m = 15{,}80.10^{-6}$ e.m.u / gram, la 20°C;

• sulfatul de cupru: $CuSO_4$ .5 H_2O; cu susceptibilitatea magnetică: χ_m =5,88.10^{-6} e.m.u / gram, la 20°C.

Aceşti compuşi au susceptibilităţi magnetice care acoperă întregul interval de lucru al separatorului izodinamic Frantz. Pentru determinări la curent maxim de alimentare a electromagnetului s-a utilizat sfaleritul galben-brun.

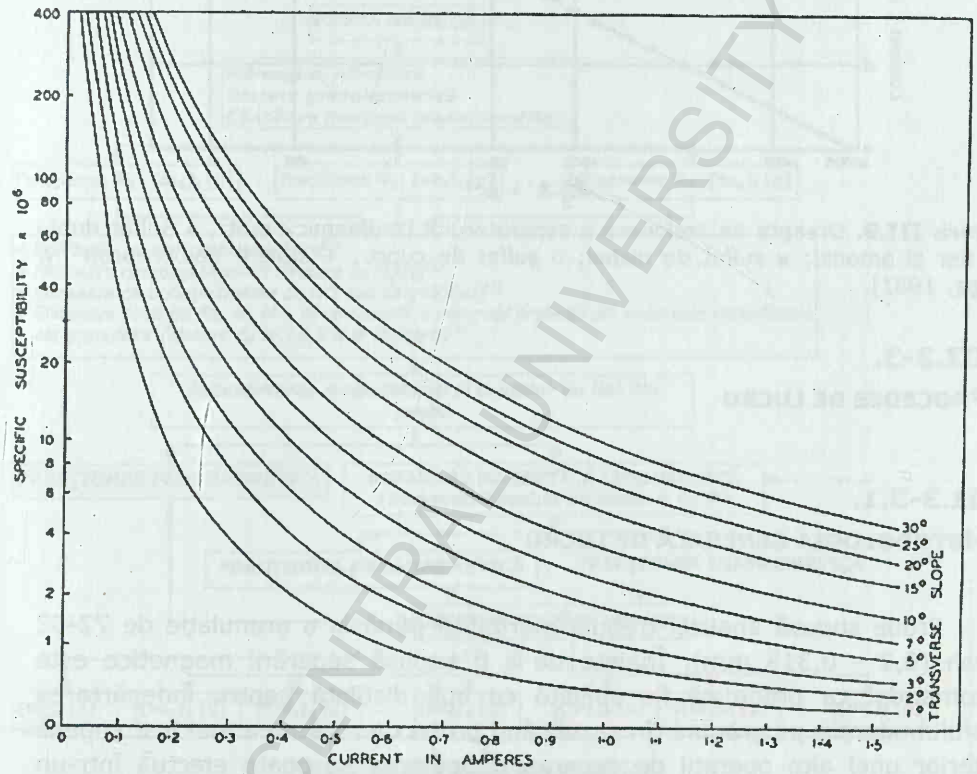


Figura III.8. Curbele de calibrare a separatorului izodinamic Frantz [*N. Iorga, 1981*].

Practic, se procedează în modul următor: un amestec echimolar din cei trei sulfaţi, aduşi în prealabil la o granulaţie fină, se trec prin separatorul izodinamic urmărindu-se separarea acestora la diferite valori ale unghiului Θ (panta transversală) şi ale intensităţii curentului de alimentare a electromagnetului, pentru valori fixe ale unghiului φ (panta longitudinală). Determinările se efectuează pe fracţiunile granulometrice (-52)-(+100) mesh, adiţional putându-se utiliza şi fracţiunea (-25)-(+52) mesh.

Cu valorile „Θ" şi „i" astfel obţinute la separarea amestecului de sulfaţi se trasează diagramele de calibrare în coordonatele log χ - i [*figura III.9*] şi log i – log (sin θ/i) [*figura III.8*].

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

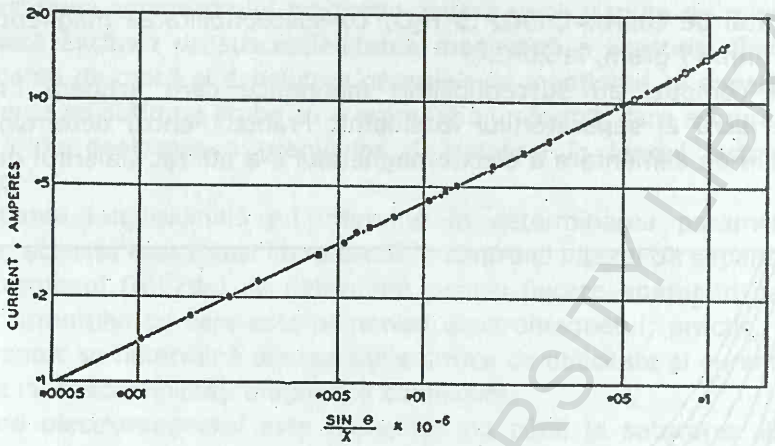


Figura III.9. Dreapta de etalonare a separatorului izodinamic Frantz. • Sulfat dublu de fier şi amoniu; ■ sulfat de nichel; ○ sulfat de cupru; + sfalerit galben-brun [*N. Iorga, 1981*].

III.3-3.
PROCEDEE DE LUCRU

III.3-3.1.
METODOLOGIA GENERALĂ DE LUCRU

Proba supusă analizei trebuie mărunţită până la o granulaţie de 72-52 mesh (0,2 - 0,315 mm). Înainte de a fi supusă separării magnetice este recomandat ca proba să fie spălată cu apă distilată pentru îndepărtarea prafului aderent pe granule (în cazul când proba de rocă nu a mai fost supusă anterior unei alte operaţii de separare). Spălarea se poate efectua într-un pahar Berzelius prin agitare cca. 20-30 secunde urmată de decantarea apei. După spălare, proba de rocă va fi uscată la etuvă ($T \leq 70°C$) şi apoi se va păstra în flacoane închise, în exicator cu silicagel. Înainte de introducerea probei în separator, este necesară îndepărtarea urmelor de fier metalic sau / şi magnetit din probă. Operaţia se poate efectua cel mai simplu cu un magnet învelit în hârtie de filtru.

Din punct de vedere practic se pot întâlni două cazuri generale: (**i**) se cunosc mineralele prezente în proba de lucru; (**ii**) nu se cunosc mineralele prezente în proba de lucru.

Cazul când se cunosc mineralele prezente în proba supusă separării. Din tabelele cu constantele fizice ale mineralelor se scot valorile

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

susceptibilităţilor magnetice pentru mineralele care urmează a fi separate şi, cu aceste valori, pentru unghiuri „Θ" prestabilite, se determină valorile optime ale curentului de alimentare, pe baza diagramelor de calibrare trasate anterior sau a nomogramelor fiecărui aparat. Se programează separatorul la valorile parametrilor optimi de lucru astfel determinaţi şi se trece la separarea mineralelor din probă.

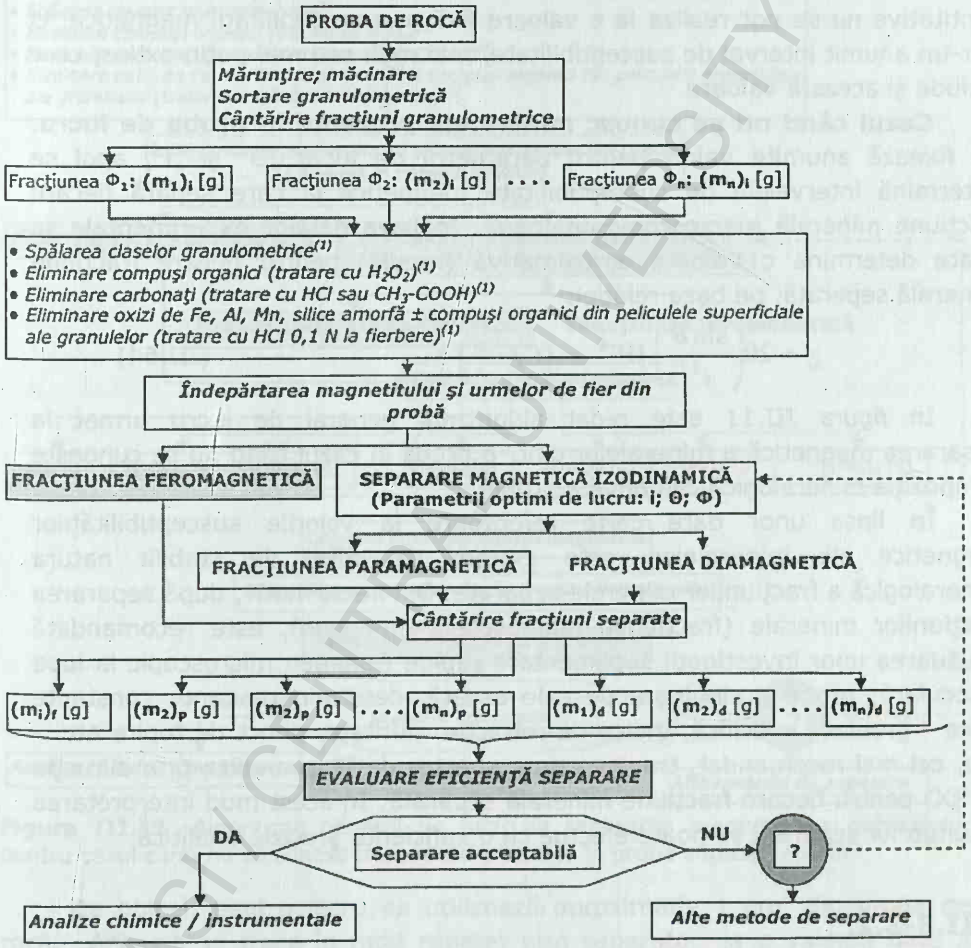


Figura III.10. Algoritmul general de lucru la separarea magnetică a mineralelor pentru cazul când se cunosc mineralele prezente în proba supusă separării.

În *figura III.10* este redat algoritmul general de lucru la separarea mineralelor dintr-o probă de rocă în cazul când se cunoaşte compoziţia mineralogică aproximativă a acesteia.

După separarea fracţiunilor minerale, acestea se cântăresc la balanţa analitică şi se determină ponderea procentuală a fiecărui mineral la compoziţia probei analizate, respectiv, se determină o serie de parametri cu ajutorul cărora se va aprecia eficienţa separării. În practică, la interpretarea rezultatelor separării magnetice trebuie să se ţină cont de faptul că valorile susceptibilităţilor magnetice ale mineralelor pot fi influenţate de un număr relativ mare de factori [*v. subcapitolul III.3-1*]. Din această cauză, separările cantitative nu se pot realiza la o valoare fixă a susceptibilităţii magnetice, ci într-un anumit interval de susceptibilitate, mai mult sau mai puţin extins, care include şi această valoare.

Cazul când nu se cunosc mineralele prezente în proba de lucru. Se fixează anumite valori pentru parametrii de lucru „Θ" şi „i", apoi se determină intervalele de susceptibilitate magnetică la care separă fiecare fracţiune minerală macroscopic omogenă. In baza datelor experimentale se poate determina o valoare aproximativă (medie) pentru fiecare fracţiune minerală separată, pe baza relaţiei:

$$\chi = 20\left(\frac{\sin\theta}{i^2}\right).10^{-6} \qquad [C.G.S.] \qquad \text{(III.64)}$$

In *figura III.11* este redat algoritmul general de lucru urmat la separarea magnetică a mineralelor dintr-o probă în cazul când nu se cunoaşte compoziţia mineralogică calitativă a probei.

În lipsa unor date certe referitoare la valorile susceptibilităţilor magnetice ale mineralelor, este extrem de dificil de stabilit natura mineralogică a fracţiunilor minerale separate. Din acest motiv, după separarea fracţiunilor minerale (fracţiunile macroscopic omogene), este recomandată efectuarea unor investigaţii suplimentare rapide (examen microscopic la lupa binoculară; probe preliminare pe cale uscată, determinarea unor constante fizice - greutate specifică, indice de refracţie, duritate, punct de topire etc. - sau, cel mai recomandat, trasarea unor spectre de IR şi analiza prin difracţie cu RX) pentru fiecare fracţiune minerală separată. In acest mod interpretarea rezultatelor separării se poate efectua cu o suficientă precizie analitică.

III.3-3.2.
SEPARAREA MINERALELOR DIN ROCI ERUPTIVE

Considerăm o probă, obţinută prin preparare adecvată, dintr-o rocă eruptivă, care conţine mineralele M_i (i = 1 ÷ 4), cu valorile susceptibilităţii variind în ordinea: $M_1 > M_2 > M_3 > M_4$. Problema: separarea mineralului M_4 la o puritate cât mai mare (dacă este posibil, monomineral).

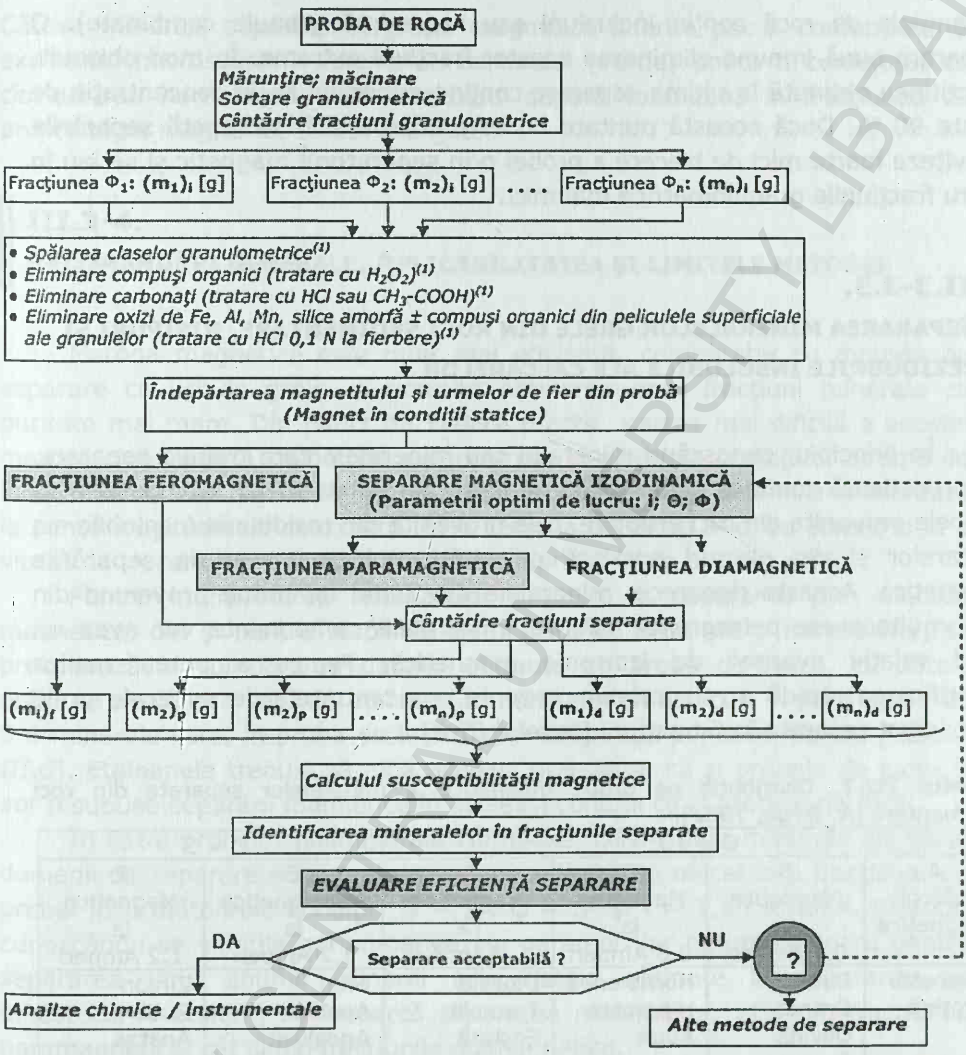


Figura III.11. Algoritmul general de lucru la separarea magnetică a mineralelor pentru cazul când nu se cunosc mineralele prezente în proba supusă separării.

De obicei, pentru lucru se utilizează aproximativ 1 cm^3 din proba de rocă. Aceasta se trece în mod repetat prin separator, la o valoare dată a pantei transversale, mărind sistematic intensitatea curentului de alimentare până când mineralul M_4 apare în concentratul magnetic. Se măreşte apoi intensitatea curentului până când mineralul M_4 nu mai apare în fracţiunea nemagnetică. În acest mod se stabileşte intervalul de susceptibilitate magnetică a mineralului M_4. Ca regulă generală, extremele intervalului de separare conţin granule neomogene din punct de vedere mineralogic

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" UNIVERSITY LIBRARY

(granulele de rocă conţin incluziuni sau reprezintă granule combinate). O separare bună impune eliminarea acestor fracţiuni extreme. În mod obişnuit, fracţiunea obţinută la ultima separare conţine mineralul M_4 în concentraţie de peste 90 %. Dacă această puritate nu este acceptabilă, se repetă separările cu viteze foarte mici de trecere a probei prin separatorul magnetic şi se iau în lucru fracţiunile granulometrice mai mici.

III.3-3.3. SEPARAREA MINERALELOR GRELE DIN ROCI SEDIMENTARE, NISIPURI ŞI REZIDUURILE INSOLUBILE ALE CALCARELOR

În principiu, cunoscând mineralul sau mineralele care trebuie separate, se procedează conform algoritmului de lucru din *figura III.11*. Comparativ cu probele provenite din roci eruptive, cele provenite din reziduurile insolubile ale calcarelor şi din nisipuri prezintă dificultăţi mult mai mari la separările magnetice. Aceasta deoarece, mineralele din astfel de probe provenind din mai multe surse petrografice diferite, mineralele componente vor avea un grad relativ avansat de izotropie magnetică. Pentru a putea realiza identificarea rapidă a mineralelor prezente, concentratele de minerale grele sunt iniţial separate în 6 fracţiuni [*tabelul III.7*].

Tabelul III.7. Distribuţia pe grupe magnetice a mineralelor separate din roci sedimentare [*N. Iorga, 1982*].

Θ = 20°				Θ = 5°	
A Puternic magnetice	B Magnetice la 0,4 Amperi	C Magnetice la 0,8 Amperi	D Magnetice La 1,2 Amperi	E Nemagnetice la 1,2 Amperi	F Magnetice la 1,2 Amperi
Magnetiti Pirotină	Ilmenit Granat Olivină Cromit Cloritoid	Hornblendă Hipersten Augit Actinolit Staurolit Epidot Biotit Clorit Turmalină (neagră)	Diopsid Tremolit Enstatit Spinel Staurolit Muscovit Zoizit Clinozoizit Turmalină	Sfen Apatit Andaluzit Monazit Xenotină	Zircon Rutil Anatas Titanit Brochit Pirită Topaz Fluorină Cianit Sillimanit Anhidrit Beril

Datele prezentate în *tabelul III.7* au doar caracter orientativ în practica analitică, deoarece sunt trecute poziţiile normale ale mineralelor cu o frecvenţă mai mare în fracţiunile magnetice separate din roci sedimentare.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Câteva minerale separate în grupe magnetice diferite pot fi confundate la examenul microscopic – exemplu: cloritoidul (verde) poate fi confundat cu cloritul sau hornblenda, însă cloritoidul separă totdeauna în fracţiunea cu proprietăţile magnetice mai pronunţate.

III.3-4.
RECOMANDĂRI GENERALE. APLICABILITATEA ŞI LIMITELE METODEI

Metoda magnetică este mult mai eficientă, comparativ cu metoda de separare cu lichide grele, şi permite obţinerea unor fracţiuni minerale cu puritate mai mare. Din punct de vedere practic, partea mai dificilă a acestei metode o reprezintă calibrarea separatorului şi alegerea condiţiilor optime de lucru. Pentru a se evita apariţia unor fenomene nedorite, de obicei se lucrează la pantă longitudinală constantă ($\Phi = 15^{\circ}$), la densităţi mici de curent şi la o viteză de trecere a probei prin separator cuprinsă între 5-7 mg / min.

Pentru interpretarea rezultatelor obţinute la separările prin metoda magnetică, cât şi pentru stabilirea domeniilor de separare a mineralelor, se procedează la compararea datelor obţinute pe proba de lucru, cu datele obţinute pe câteva serii de etaloane formate din amestecuri în părţi egale de 3-4 minerale care, în proba de lucru, apar drept componente majore [*tabelul III.6*]. Etaloanele trebuie să aibă aceeaşi granulaţie ca şi probele de lucru şi vor fi supuse separării magnetice în aceleaşi condiţii ca şi probele de rocă.

În cazul probelor poliminerale complexe, care conţin minerale ale căror domenii de separare se suprapun, se procedează de obicei la o fracţionare a probei în următoarele condiţii: $\Theta = 5^{\circ}$, $\varphi = 5^{\circ}$ şi i = 1,10 Amperi. Ulterior, cunoscându-se valorile aproximative ale parametrilor optimi de lucru pentru separarea unui anumit mineral (din datele obţinute la separarea pe amestecurile etalon), se încearcă separarea mineralelor, atât din fracţiunea paramagnetică, cât şi din fracţiunile diamagnetice.

În linii generale, rezultatele separărilor obţinute prin metoda magnetică indică valori ale gradului de concentrare şi ale purităţilor fracţiunilor minerale acceptabile din punct de vedere analitic. Pierderile la separare cele mai mari se înregistrează în cazul fracţiunilor paramagnetice. Spre deosebire de metoda de separare cu lichide grele, la separarea magnetică gradul de contaminare reciprocă a fracţiunilor minerale separate este mai redus.

Comparativ cu metoda de separare cu lichide grele, eficienţa separării magnetice poate fi influenţată de un număr mai mare de factori, efectele acestora fiind sesizate prin modificarea sensibilă a parametrilor analitici ai separării. În afara parametrilor de lucru, ale căror efecte pot fi controlate

experimental într-o măsură satisfăcătoare, randamentul separărilor magnetice mai este influenţat şi de o serie de factori ce ţin de structura şi compoziţia chimico-mineralogică a probelor studiate şi ale căror efecte sunt mai greu de prevăzut şi de controlat experimental. Dintre factorii intrinseci, care pot influenţa randamentele de separare şi ale căror efecte se regăsesc în mod constant în valorile parametrilor analitici, cei mai importanţi sunt: structura şi compoziţia mineralogică; dimensiunile şi modul de asociere al granulelor; fenomene de adsorbţie şi de schimb ionic. Influenţele acestor factori asupra randamentului de separare, deşi sunt intuitive şi uşor descriptibile calitativ, nu pot fi discutate deocamdată în termeni cantitativi.

În timpul separării fracţiunilor granulometrice mici ($\Phi < 0{,}010$ mm) apar frecvent fenomene de magnetizare secundară care conduc aproape invariabil la apariţia efectelor de floculare magnetică. Efectul global al acestora se manifestă prin diminuarea drastică a eficienţei separării şi reducerea posibilităţii de a stabili cu precizie parametrii optimi de lucru. Fenomene de magnetizare secundară au fost sesizate şi în cazul probelor cu granulaţia $\Phi >$ 0,010 mm la intensităţi mari ale curentului de alimentare (i > 1,10 Amperi), însă, în aceste cazuri, influenţele asupra randamentului de separare sunt practic nesemnificative.

Heterogenitatea structurii şi a compoziţiei chimico-mineralogice constituie unul dintre factorii care pot modifica semnificativ eficienţa separării magnetice. În linii generale, influenţa acestui factor se reflectă în:

- lărgirea intervalelor de separare a mineralelor;
- reducerea gradului de recuperare;
- reducerea purităţii fracţiunilor separate;
- reducerea preciziei de estimare a parametrilor optimi de lucru.

III.4.
SEPARAREA ŞI CONCENTRAREA PRIN EXTRACŢIE

În practica analitică, metodele de separare şi concentrare prin extracţie, ca şi celelalte metode de separare, au următoarele obiective principale:

- eliminarea din probe de lucru a componenţilor interferenţi – în acest caz conduce la o creştere semnificativă a selectivităţii metodelor de analiză;
- preconcentrarea analitului (cu sau fără eliminarea simultană a interferenţelor) din proba de analizat până la valori ale concentraţiei mai mari decât limita de detecţie a metodei de determinare;
- recuperarea cantitativă a tuturor componenţilor (sau numai a unora) dintr-un amestec (proba supusă analizei).

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

În metodologiile de analiză aplicate în geoştiinţe, metodele de separare şi concentrare prin extracţie au un rol important (acestea sunt şi metodele de separare cel mai frecvent aplicate şi cel mai bine studiate). După cum am argumentat în capitolele anterioare, analiza integrată a probelor geologice este extrem de dificilă şi foarte greu de abordat practic fără o prealabilă izolare pe fracţiuni. Datorită avantajelor pe care le oferă, metodele de separare şi concentrare prin extracţie reprezintă una dintre soluţiile acceptabile în cazul analizei probelor geologice.

III.4-1.
PRINCIPII GENERALE

Metodele de separare şi concentrare prin extracţie sunt aplicate în foarte multe domenii, ştiinţifice şi aplicative, în acest moment fiind bine cunoscute şi aplicate o varietate impresionantă de procedee şi tehnici de extracţie. Din acest motiv nu s-a putut elabora deocamdată o clasificare unitară a metodelor de separare şi concentrare prin extracţie. Din punct de vedere practic, în geochimia analitică prezintă un interes deosebit trei grupe de metode de separare şi concentrare prin extracţie: (**i**) extracţia lichid – lichid (extracţia cu solvenţi în sens clasic); (**ii**) extracţia în sisteme cu două (sau trei) faze apoase; (**iii**) extracţia secvenţială solid – lichid. În prezentul subcapitol sunt discutate în special aspectele referitoare la aceste metode de extracţie. De asemenea, sistemele de extracţie lichid-lichid fiind cele mai numeroase şi cu cele mai multe aplicaţii în geoştiinţe, problematica lor ca constitui baza discuţiilor din acest subcapitol.

III.4-1.1.
PROBLEMATICA METODELOR DE SEPARARE ŞI CONCENTRARE PRIN EXTRACŢIE

Toate metodele de separare prin extracţie au la bază echilibre de distribuţie între două faze nemiscibile şi / sau cu stări de agregare diferite. Condiţia fundamentală de separare a doi sau mai mulţi componenţi, coprezenţi iniţial în aceeaşi fază, este ca procesul de transfer interfazic să fie selectiv. În cazul metodelor de separare prin extracţie, „sursele" de selectivitate pentru procesele de distribuţie interfazică sunt generate de următoarele proprietăţi fizico-chimice ale speciilor atomice şi moleculare: masa moleculară; conformaţia şi configuraţia moleculară; polaritatea grupelor

BCU BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

funcţionale reactive şi nereactive; interacţiunile inter- şi intra-moleculare specifice etc.

Toate metodele de separare şi concentrare prin extracţie au în comun trei etape principale: (**i**) contactarea fazelor; (**ii**) stabilirea echilibrului de distribuţie şi (**iii**) izolarea fazelor. Procesul global de distribuţie poate fi redat prin intermediul echilibrului unei specii chimice ţintă (analit; solut) care se repartizează între fazele sistemului de extracţie;

$$(A)_1 \leftrightarrow (A)_2 \qquad \text{(III.65)}$$

Acest echilibru se exprimă cantitativ prin mărimea numită coeficient de distribuţie (D), calculat ca raportul dintre concentraţiile analitice ale analitului (suma tuturor formelor de speciaţie) în cele două faze ale sistemului de extracţie:

$$D = \frac{[A]_2}{[A]_1} \qquad \text{(III.66)}$$

În funcţie de mecanismele şi procesele care stau la baza lor, metodele de extracţie sunt grupate în trei clase: (**i**) extracţia lichid – lichid (extracţia cu solvenţi organici); (**ii**) extracţia de afinitate şi (**iii**) extracţia în fază solidă.

În sens de maximă generalitate, extracţia lichid–lichid reprezintă operaţia unitară de separare a componenţilor unor amestecuri lichide omogene, bazată pe diferenţa de solubilitate a acestor componenţi în unul sau mai mulţi solvenţi adăugaţi [*figurile III.12; 13.*]. Altfel spus, extracţia lichid-lichid presupune transferul unei substanţe dizolvate într-un solvent în alt solvent nemiscibil (sau parţial miscibil) cu primul. Dacă, la stabilirea echilibrului interfazic, concentraţiile componenţilor în cei doi solvenţi, care constituie fazele sistemului de extracţie, sunt sensibil diferite, atunci procesul de distribuţie interfazică se poate exploata în scopul separării acelor componenţi.

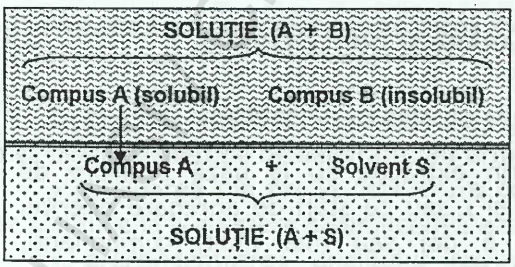


Figura III.12. Reprezentarea simplificată a procesului de extracţie lichid-lichid.

Ca metodă de separare şi concentrare, extracţia lichid-lichid se realizează prin punerea în contact a două faze lichide nemiscibile: apoase, organice sau topitură. Faza utilizată pentru extras poate fi: (**i**) solvent organic – care facilitează transferul de substanţă (*ss.* transferul interfazic al analitului)

dintr-o fază în alta; (**ii**) soluţia apoasă sau organică a unui reactiv (de obicei cu rol de agent de extracţie) - care are capacitatea de a forma cu substanţa ce urmează a fi separată (analitul) o specie chimică solubilă în faza de extracţie; în unele cazuri, însuşi solventul organic poate avea rol de agent de complexare; (**iii**) topitură.

Extracţia lichid-lichid (sau extracţia cu solvenţi în sens clasic) presupune transferul unei substanţe dizolvate într-un solvent în alt solvent nemiscibil (sau parţial miscibil) cu primul. Componenţii care participă la distribuţia interfazică manifestă preferinţe pentru unul dintre solvenţi, ceea ce imprimă procesului de transfer interfazic o anumită selectivitate. Starea finală a procesului de extracţie, corespunzătoare echilibrului, se numeşte *repartiţie* sau *distribuţie lichid-lichid*, iar substanţa chimică a cărei distribuţie se studiază - *distribuent* sau *solut* (în sens general, *analit*).

Noţiunea de „extracţie cu solvenţi" se referă cu precădere la procesele în care transferul substanţei dizolvate se realizează între două faze ale unui sistem lichid-lichid, format de obicei din:

- o fază apoasă - reprezentată printr-o soluţie de electrolit, care conţine de cele mai multe ori substanţa supusă extracţiei (analitul);
- o fază organică - reprezentată printr-un solvent organic sau un amestec al unui agent de extracţie cu un diluant adecvat.

În principiu, separarea prin extracţie lichid-lichid se realizează în patru etape principale:

(**i**) Formarea speciei extractibile şi contactarea celor două faze selecţionate pentru un anumit sistem de extracţie [*figura III.13*]. Amestecarea celor două faze un anumit timp determină apropierea procesului de distribuţie interfazică de starea de echilibru termodinamic (teoretic, pentru atingerea acestei stări este necesară o durată foarte mare a operaţiei de amestecare a fazelor).

(**ii**) Sedimentarea - separarea rafinatului de extract.

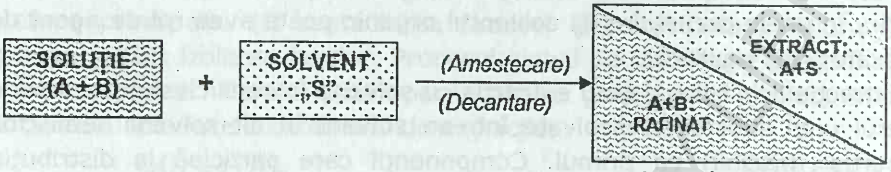
(**iii**) Decantarea - izolarea rafinatului de extract, pe baza diferenţei de densitate a celor două faze:

- extractul - conţine în cvasitotalitate solventul „S", o cantitate considerabilă din compusul „A" şi cantităţi nesemnificative din compusul „B";
- rafinatul - conţine compusul „B", cantităţi nesemnificative din compusul „A" şi solvent „S".

Separarea prin extracţie lichid-lichid este cu atât mai bună, cu cât miscibilitatea celor două faze ale sistemului de extracţie este mai redusă şi cu cât concentraţia la echilibru a compusului „A" (care trebuie separat; analitul) este mai mare în solventul „S".

(**iv**) Determinarea componenţilor separaţi şi, eventual, recuperarea solvenţilor (o condiţie importantă pentru realizarea unor costuri reduse).

Dintre cele patru etape, determinantă pentru procesul de extracţie este etapa de formare a speciei extractibile şi distribuţia interfazică a acesteia.



(Faze în echilibru)

Figura III.13. Schema generală a operaţiei de extracţie lichid – lichid.

Solventul utilizat pentru extracţie trebuie să îndeplinească următoarele cerinţe: (**i**) să fie nemiscibil sau doar parţial miscibil cu unii dintre componenţii amestecului supus separării; (**ii**) să fie selectiv şi să aibă o capacitate de extracţie mare; (**iii**) densitatea, vâscozitatea şi tensiunea sa superficială să permită o izolare rapidă a fazelor separate; (**iv**) să aibă temperatura de fierbere mult diferită de a substanţei dizolvate extrase şi să nu formeze cu aceasta amestecuri azeotrope; (**v**) să nu fie toxic, corosiv, inflamabil, exploziv; (**vi**) să fie ieftin, disponibil ca preţ, uşor şi economic de recuperat. Solvenţii organici care întrunesc toate aceste cerinţe sunt relativ puţini, astfel că alegerea solventului pentru extracţie este, de cele mai multe ori, un compromis, mai mult sau mai puţin acceptabil, între cerinţele analitice (sau tehnologice), economice şi factorii de risc ai utilizării sale.

Extracţia lichid-lichid se particularizează prin simplitate, rapiditate, aplicabilitate într-un domeniul relativ larg de concentraţii pentru o varietate de compuşi organici şi anorganici, selectivitate şi sensibilitate ridicată. Randamentul de separare a unui component (implicit exactitatea determinării lui) depinde în mod fundamental de tipul speciei sub care acel component este separat şi de caracteristicile sistemului utilizat pentru extracţie.

Comparativ cu alte metode de separare şi concentrare, extracţia lichid-lichid prezintă o serie de avantaje [*tabelul III.8*]: (**i**) pot fi aplicate într-un domeniu relativ larg de concentraţii – pot fi utilizate, atât la separarea microcomponenţilor, cât şi a macrocomponenţilor; (**ii**) au capacitate de fracţionare şi selectivitate relativ ridicate - pot fi aplicate la separarea anumitor componenţi din probe cu o compoziţie complexă; (**iii**) sunt relativ uşor de adaptat în raport cu natura şi compoziţia probelor de lucru, respectiv cu obiectivele urmărite de un anumit tip de analiză – pot fi aplicate la separarea unor componenţi cu proprietăţi extrem de variate (compuşi organici şi anorganici; specii ionice simple sau complexe, molecule şi macromolecule etc.) din probe având compoziţii complexe (ape naturale, roci, minerale, minereuri, soluri, sedimente, aer, materiale organice); (**iv**) pot fi aplicate, fără modificări importante ale metodologiei şi aparaturii de lucru, în cazul

cantităţilor mici de probă disponibile pentru analize; (**v**) pot fi utilizate cu randamente bune la concentrarea microcomponenţilor din probe, ceea ce face posibilă determinarea cu precizie mai ridicată a acestora; (**vi**) au versatilitate mare, conferită de gama largă de solvenţi care pot fi utilizaţi pentru separarea unui amestec dat; (**vii**) se înlătură restricţiile de temperatură şi presiune care apar la multe dintre celelalte metode de separare; (**viii**) în general, separările prin extracţie lichid-lichid se realizează după metodologii de lucru simple, cu aparatură uşor accesibilă, în timp relativ redus şi cu costuri mici.

Tabelul III.8. Principalele avantaje şi dezavantaje ale extracţiei cu solvenţi [adaptare după *L. Bulgariu, 2006*].

Avantaje	Dezavantaje
• aparatură simplă; • timp scurt de lucru; • cinetică simplă a proceselor de extracţie; • adaptabilitate la un număr mare de soluţi; • utilizare într-un domeniu larg de concentraţie a solutului; • eficienţă şi selectivitate;	• solvenţii organici utilizaţi, în majoritatea lor, sunt toxici, inflamabili şi volatili – creează numeroase probleme legate de poluarea mediului; • deshidratarea aproape completă a ionilor metalici la transferul în faza organică – proces endoterm, care necesită utilizarea unor condiţii experimentale agresive; • atunci când este necesar un agent extractant cu selectivitate ridicată – creşte costul procesului de separare; • utilizarea unor volume mari de solvent organic, care nu întotdeauna pot fi recuperate.

Principalul dezavantaj al metodelor de separare prin extracţie lichid-lichid îl reprezintă utilizarea solvenţilor organici – compuşi, în general, toxici, volatili, scumpi şi relativ greu de procurat la un grad avansat de puritate. La aceasta se mai pot adăuga şi o serie de critici referitoare la metodologiile de lucru mai laborioase şi randamentele uneori inacceptabile în cazul separării unor microcomponenţi din probe complexe. Aceste deficienţe trebuie judecate însă în raport cu contextul în care sunt aplicate metodele de extracţie lichid-lichid, şi nu pe baza anumitor raţiuni şi interese, de multe ori exagerate.

Dezavantajele menţionate [*tabelul III.8*] nu au dus la o limitare şi o restrângere a aplicabilităţii metodelor de separare prin extracţie lichid-lichid. Reconsiderarea anumitor procedee de lucru, studiile detaliate realizate asupra mecanismelor de distribuţie interfazică şi a condiţiilor optime de separare în diferite tipuri de sisteme de extracţie au condus la eliminarea parţială a carenţelor metodelor clasice de extracţie cu solvenţi şi la dezvoltarea unor metode noi. Aşa sunt, de exemplu, metodele de extracţie în sisteme cu faze apoase (bifazice sau trifazice), extracţie secvenţială solid-lichid, extracţie cu membrane solide sau lichide, extracţie cu lichide ionice etc., extracţia cu fluide supracritice etc., care înlătură dezavantajele utilizării solvenţilor.

Extracţia în fază solidă are caracteristici de lucru superioare extracţiei lichid-lichid, necesită consumuri relativ mici de solvenţi organici, în contextul aplicării mai multor mecanisme de extracţie. Materialele solide utilizate ca faze ale acestor sisteme de extracţie sunt foarte diverse: sorbenţi cu faze normale sau cu faze opuse, sorbenţi de schimb ionic, polimeri cu amprentă moleculară etc. Datorită simplităţii, costurilor aferente mici, eliminării solvenţilor organici, detecţiei la nivel de ppm (părţi per milion), microextracţia (simplă sau secvenţială) în fază solidă şi-a găsit largi aplicaţii în geochimia analitică, în general în domeniile aplicative ale geoştiinţelor.

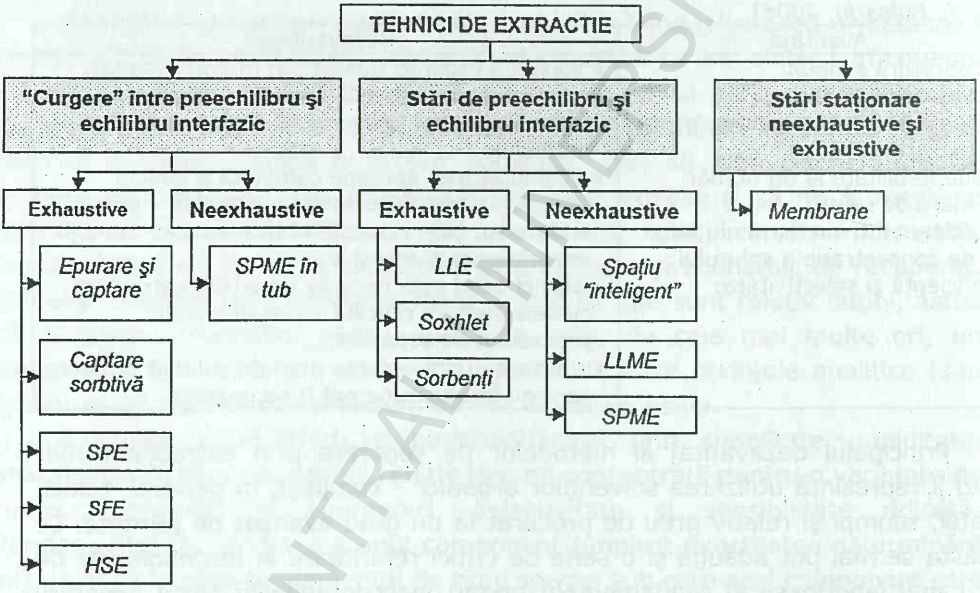


Figura III.14. Clasificarea generală a tehnicilor de extracţie [adaptare după *J. Pawliszyn, 1997* şi *J.D. Dean, 1969; 1998*]. Notaţii: SPE – extracţie secvenţială solid / lichid; SFE – extracţie cu fluide supracritice; LLE – extracţie lichid / lichid „clasică"; Soxhlet – extracţie prin procedeul Soxhlet; LLME – microextracţie lichid-lichid; SPME – microextracţie secvenţială solid / lichid; Membrane – extracţie pe membrane.

III.4-1.2. SISTEME DE EXTRACŢIE

În literatura de specialitate există destul de puţine încercări de clasificare unitară a tehnicilor de extracţie, iar cele care există sunt bazate predominant pe criterii de ordin metodologic şi aplicativ. În practica analitică din domeniul geochimiei analitice este utilă (din punct de vedere practic) gruparea metodelor de extracţie în două clase [*figura III.14*]:

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

• metode de extracţie exhaustive – care au ca obiective recuperarea completă (integrală) a analiţilor din probele de lucru şi transferul lor integral în faza extrasă;

• metode de extracţie neexhaustive – care pot fi descrise cu o aproximaţie acceptabilă cu principiile echilibrului termodinamic şi legile transferului de masă.

Din punct de vedere practic, în geochimia analitică prezintă de asemenea un interes deosebit trei grupe de metode de separare prin extracţie: (**i**) extracţia lichid – lichid (extracţia cu solvenţi în sens clasic); (**ii**) extracţia în sisteme cu faze apoase; (**iii**) extracţia secvenţială solid – lichid. Această delimitare este într-o anumită măsură neconcordantă cu clasificările obişnuite ale metodelor de extracţie şi nu acoperă întreaga varietate de tehnici şi procedee de extracţie cunoscute şi utilizate în acest moment.

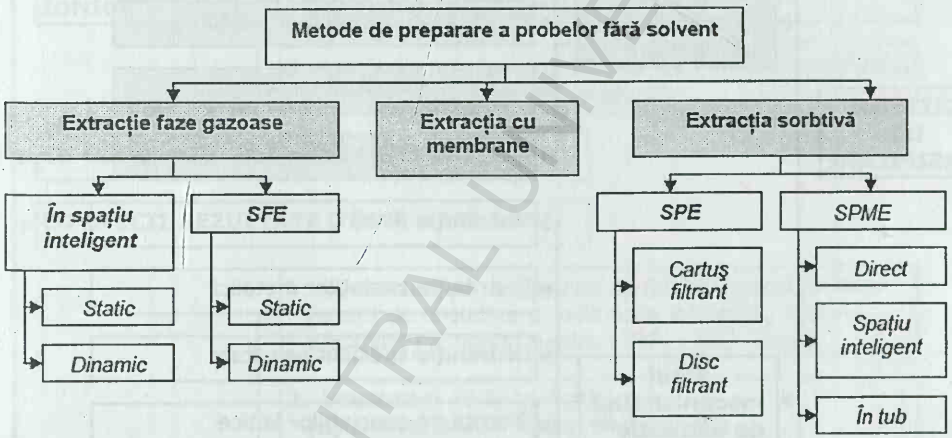


Figura III.15. Clasificarea tehnicilor de extracţie fără solvent [adaptare după *J. Pawlizyn, 1997* şi *J.D. Dean, 1998*].

În literatura de specialitate există numeroase încercări de clasificare a sistemelor de extracţie lichid-lichid (extracţie cu solvenţi) care au la bază diferite criterii, mai mult sau mai puţin particulare [*figurile III.16; 17*]:

(**i**) După natura compuşilor care se extrag – se pot deosebi: sisteme de extracţie a sărurilor anorganice; sisteme de extracţie a combinaţiilor complexe (formate din cationi anorganici cu reactivi organici) şi a compuşilor chelaţi simpli; sisteme de extracţie a perechilor ionice simple (formate dintr-un ion metalic complex şi un ion-reactiv anorganic); sisteme de extracţie a sărurilor de „oxoniu" (formate prin coordinarea unor molecule de solvent ce conţin oxigen); sisteme de extracţie a agregatelor cu masă moleculară mare (formate dintr-un ion metalic care, dizolvate într-un solvent organic, formează sisteme micelare sau coloidale) etc.

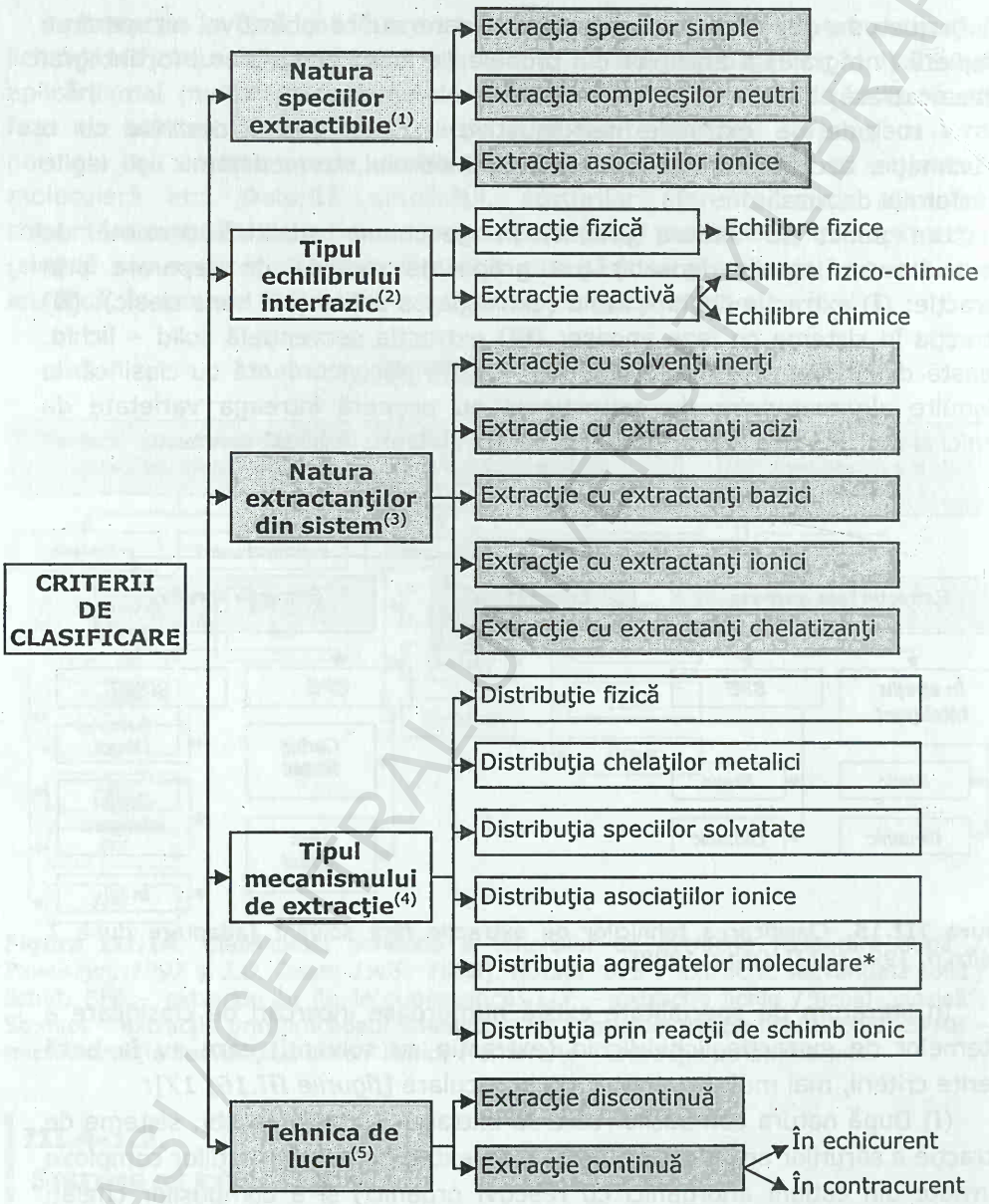


Figura III.16. Clasificarea sistemelor de extracţie [adaptare după *L. Bulgariu, 2006*]. (1)După: *Kuzneţov* (1953-1961, citat din *Yu.A. Zolotov şi N.M. Kuzmin, 1973*); *G.H. Morrison şi H. Freser* (1957). (2)După: *H. Irwing şi R.J.P. Williams* (1961); *D. Caşcaval et al.* (2004). (3)După: *I. Sârghie* (1995; 2001); *A. Bold* (1974); *M. Răileanu* (1981). (4)După: *Y. Marcus şi A.S. Kertes* (1969). (5)După: *I. Sârghie* (1995; 2001); *A. Bold* (1974); *N.E. Perescu* (1985); *E. Jercan* (1983). *Agregate cu masă moleculară mare (formate dintr-un ion metalic, care, dizolvate într-un solvent organic, formează sisteme micelare sau coloidale).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARA

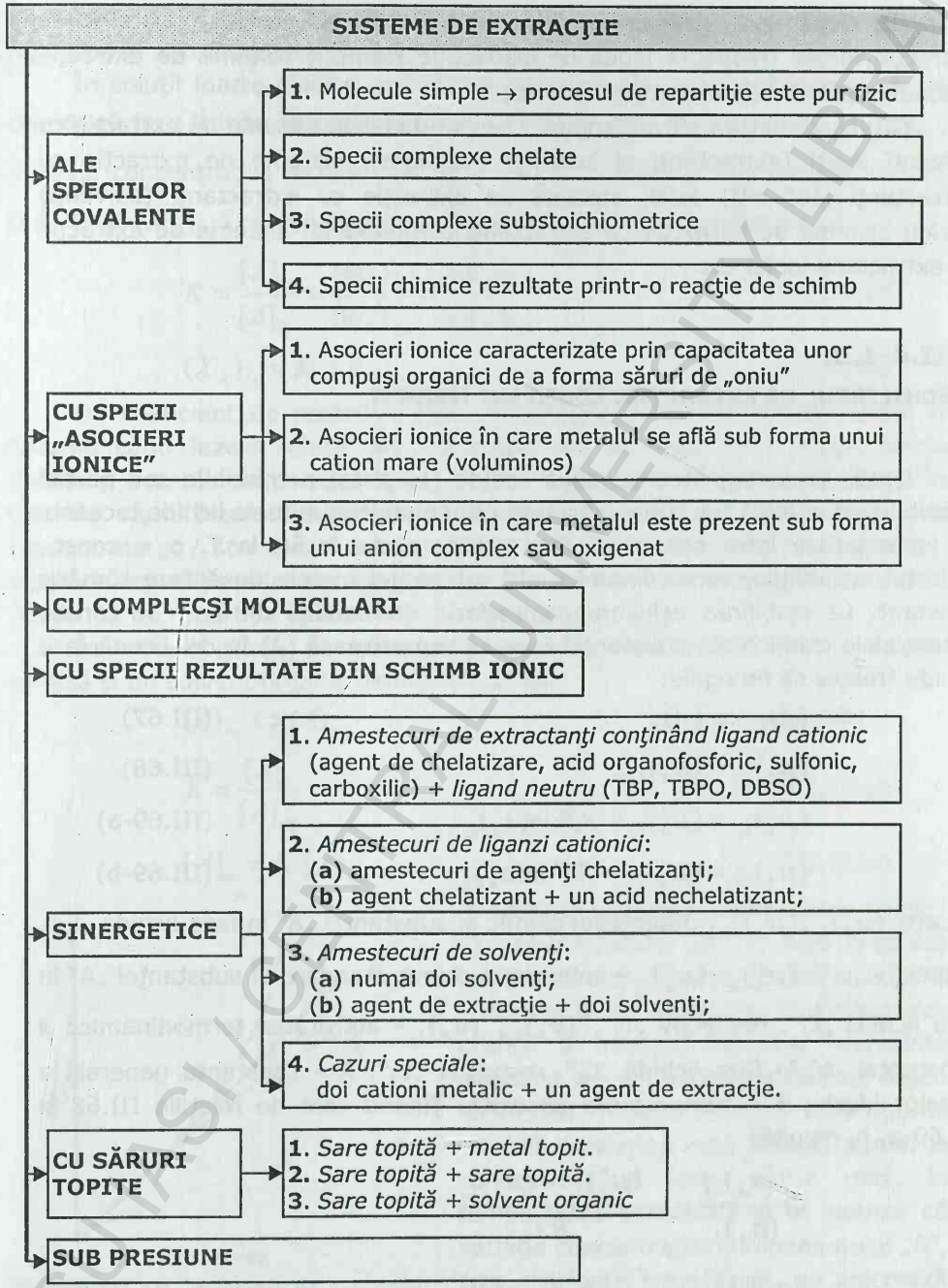


Figura III.17. Clasificarea sistemelor de extracţie în funcţie de tipul speciei extractibile şi mecanismul de bază al proceselor (TBP – tributilfosfat; TBPO – tributilfosfinoxid; DBSO – dibutilsulfoxid).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(ii) După tipul echilibrului de repartiţie – se pot deosebi: sisteme de extracţie ideale (respectă legea de distribuţie Nernst); sisteme de extracţie neideale; sisteme de extracţie mixte etc.

(iii) După natura extractanţilor – se pot deosebi: sisteme de extracţie cu solvenţi inerţi (extractanţi ai speciilor nepolare); sisteme de extracţie cu extractanţi (solvenţi) acizi; sisteme de extracţie cu extractanţi (solvenţi) bazici; sisteme de extracţie cu extractanţi complexanţi; sisteme de extracţie cu extractanţi ionici etc.

III.4-1.3. ECHILIBRUL DE EXTRACŢIE. LEGEA LUI NERNST

Dacă, la un amestec de două lichide (L_1 şi L_2) nemiscibile sau parţial miscibile, se adaugă o a treia substanţă (A) solubilă în ambele lichide, aceasta se va repartiza între cele două faze lichide astfel încât, la T, p = const., raportul activităţilor termodinamice ale substanţei în cele două faze rămâne constant. La stabilirea echilibrului interfazic, în condiţii de T, p = const., potenţialele chimice ale substanţei care se repartizează (A) în cele două faze lichide trebuie să fie egale:

$$(A)_{L_1} \Leftrightarrow (A)_{L_2} \qquad \text{(III.67)}$$

$$(\mu_A)_{L_1} = (\mu_A)_{L_2} \qquad \text{(III.68)}$$

$$(\mu_A)_{L_1} = (\mu_A^o)_{L_1} + R.T.\ln(a_A)_{L_1} \qquad \text{(III.69-a)}$$

$$(\mu_A)_{L_2} = (\mu_A^o)_{L_2} + R.T.\ln(a_A)_{L_2} \qquad \text{(III.69-b)}$$

în care: $(\mu_A)_{L_1}, (\mu_A)_{L_2}$ - potenţialul chimic al substanţei „A" în faza lichidă „L_1", respectiv „L_2"; $(\mu_A^o)_{L_1}, (\mu_A^o)_{L_2}$ - potenţialul chimic standard al substanţei „A" în faza lichidă „L_1", respectiv „L_2"; $(a_A)_{L_1}$, $(a_A)_{L_2}$ - activitatea termodinamică a substanţei „A" în faza lichidă „L_1", respectiv „L_2"; R – constanta generală a gazelor ideale; T – temperatura absolută. Ţinând cont de relaţiile III.68 şi III.69-a, b, rezultă:

$$\ln\frac{(a_A)_{L_1}}{(a_A)_{L_2}} = -\frac{(\mu_A^o)_{L_1} - (\mu_A^o)_{L_2}}{R.T} \quad \Rightarrow$$

$$\frac{(a_A)_{L_1}}{(a_A)_{L_2}} = \exp\left[-\frac{(\mu_A^o)_{L_1} - (\mu_A^0)_{L_2}}{R.T}\right] = K \qquad \text{(III.70)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În relaţia III.70, la T, p = const., K este o constantă – *coeficientul de repartiţie* al substanţei *A* în fazele lichide L_1 şi L_2.

În soluţii foarte diluate, activităţile termodinamice ale substanţei „A" în cele două faze lichide se pot înlocui prin concentraţiile molare ($[A]_{L_1}$ şi $[A]_{L_2}$, moli/L), concentraţiile molale ($(m_A)_{L_1}$ şi $(m_A)_{L_2}$, moli/kg) sau fracţiile molare ($(X_A)_{L_1}$ şi $(X_A)_{L_2}$) corespunzătoare. În aceste condiţii se poate scrie:

$$K = \frac{[A]_{L_1}}{[A]_{L_2}} = \frac{(m_A)_{L_1}}{(m_A)_{L_2}} = \frac{(X_A)_{L_1}}{(X_A)_{L_2}} \qquad \text{(III.71-a)}$$

$$(X_A)_{L_1} = K \cdot (X_A)_{L_2} \qquad \text{(III.71-b)}$$

Un coeficient de repartiţie riguros constant se poate obţine numai în cazurile când fazele lichide ale sistemului de extracţie sunt soluţii foarte diluate şi acestea conţin substanţa „A" sub aceeaşi formă (aceeaşi specie). În cazurile când fazele lichide ale sistemelor de extracţie sunt soluţii mai concentrate şi / sau conţin substanţa „A" sub forme diferite (specii diferite), legea de repartiţie a lui Nernst (ecuaţia III.71-b) nu mai este riguros valabilă (izoterma de repartiţie se abate de la liniaritate).

În mod obişnuit, un sistem de extracţie este format dintr-o soluţie apoasă şi un solvent organic nemiscibil cu apa:

$$(A)_{aq} \Leftrightarrow (A)_o \qquad \text{(III.72)}$$

$$K = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}} \qquad \text{(III.73-a)}$$

$$[A]_o = K.[A]_{aq} \qquad \text{(III.73-b)}$$

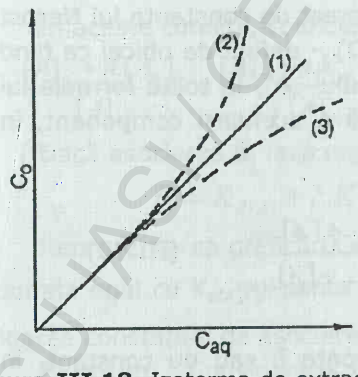


Figura III.18. Izoterma de extracţie: (1) în condiţii apropiate de cele ideale; (2) şi (3) în condiţii reale.

în care: $[A]_o$, $[A]_{aq}$ – concentraţia (moli / L) componentului „A" în faza organică („o"), respectiv în faza apoasă („aq"); K – constanta de repartiţie. Reprezentarea grafică a ecuaţiei III.73-b reprezintă *izoterma de extracţie* descrisă de legea lui Nernst. Relaţia III.73-b este riguros valabilă (izoterma este liniară) numai la concentraţii şi forţe ionice mici, la temperatură constantă şi în ipoteza că variaţia concentraţiei componentului „A", prin distribuţie interfazică, nu afectează sensibil solubilitatea reciprocă a fazelor sistemului de extracţie.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În solvenţii organici, caracterizaţi prin constante dielectrice mici, speciile chimice se găsesc predominant sub forme neionizate (moleculare sau perechi ionice), în timp ce în soluţia apoasă predominante sunt formele ionizate. Pe de altă parte, procesele de distribuţie interfazică în sistemele de extracţie obişnuite sunt acompaniate de procese de asociere şi / sau disociere a componenţilor în una sau în ambele faze ale sistemului. Contribuţia acestor procese la distribuţia interfazică (procesul global) trebuie să se regăsească în constanţa de repartiţie – de exemplu:

- asocierea componentului „A" în faza organică:

$$(2A)_{aq} \Leftrightarrow (A_2)_o \qquad \text{(III.74)}$$

$$K = \frac{[A_2]_o}{[A]^2_{aq}} \qquad \text{(III.75)}$$

- disocierea componentului „A" în faza organică:

$$(A)_{aq} \Leftrightarrow (2A^*)_o \qquad \text{(III.76)}$$

$$K = \frac{[A^*]^2_o}{[A]_{aq}} \qquad \text{(III.77)}$$

în care: A* - specie chimică derivată de la componentului „A" (formată prin disocierea acestuia în faza organică).

În forma III.73 legea lui Nernst este aplicabilă numai în cazul sistemelor de extracţie ideale (componentul se repartizează între cele două faze sub forma aceleiaşi specii, cu aceeaşi masă moleculară). În condiţii reale procesele de repartiţie interfazică sunt mult mai complexe, fiind acompaniate de un ansamblu de reacţii şi procese secundare la care pot participa componentul care se extrage, agentul de extracţie, substanţele dizolvate etc. În consecinţă, pentru sistemele de extracţie reale, raportul concentraţiilor speciei „A" în cele două faze nu poate fi descris corect de constanta lui Nernst III.73-a, ci de un coeficient global de repartiţie (D) – definit de obicei ca fiind raportul dintre concentraţia globală a componentului „A", în toate formele lui chimice, în faza organică, şi concentraţia globală a aceluiaşi component, în toate formele lui chimice, în faza apoasă:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^{n}[A]_{i(o)}}{\sum_{j=1}^{k}[A]_{j(aq)}} = \frac{[A]_{1(o)} + [A]_{2(o)} + \ldots + [A]_{n(o)}}{[A]_{1(aq)} + [A]_{2(aq)} + \ldots + [A]_{k(aq)}} \qquad \text{(III.78)}$$

în care: D – coeficientul global de repartiţie; poate fi sau nu constant, în funcţie de influenţa proceselor secundare asupra procesului global de repartiţie interfazică.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

III.4-1.4.
PARAMETRII PROCESULUI DE EXTRACŢIE

Coeficientul global de distribuţie, D (coeficientul de extracţie, E). Este esenţial să se facă deosebirea între repartiţia interfazică a unui component care, în condiţii experimentale precizate, se prezintă într-o singură formă în ambele faze (caz destul de rar în practica analitică) şi repartiţia unui component sub mai multe forme în una sau ambele faze ale unui sistem de extracţie. Pentru a se elimina ambiguitatea în exprimare, *repartiţia unei singure specii nemodificate este evaluată prin coeficientul* (*constanta*) *de repartiţie* (*K*), iar *distribuţia unui constituent care apare în mai multe specii este evaluată prin coeficientul global de distribuţie, D* (numit de unii autori şi *coeficient de extracţie, E*).

Dacă în faza organică a unui sistem de extracţie au loc procese de asociere (polimerizare), atunci constantele de echilibru ale acestor procese intervin în expresia coeficientului global de distribuţie:

- repartiţia speciei monomere:

$$(A)_{aq} \Leftrightarrow (A)_o \qquad \text{(III.79)}$$

$$K_{d(A)} = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}} \qquad \text{(III.80)}$$

- echilibrul de asociere în faza organică:

$$(n.A)_o \Leftrightarrow (A_n)_o \qquad \text{(III.81)}$$

$$K_{as} = \frac{[A_n]_o}{[A]_o^n} \qquad \text{(III.82)}$$

În aceste condiţii, coeficientul global de distribuţie va fi:

$$D = \frac{[A]_o + n.[A_n]_o}{[A]_{aq}} = \frac{[A]_o + n.K_{as}.[A]_o^n}{[A]_{aq}} = K_{d(A)}.\left\{1 + n.K_{as}.K_{d(A)}^{n-1}.[A]_{aq}^{n-1}\right\} \qquad \text{(III.83)}$$

Dacă asocierea în faza organică se reduce la dimerizare (n = 2), atunci:

$$D = K_{d(A)} + 2.K_{as}.K_{d(A)}^2[A]_{aq} \qquad \text{(III.84)}$$

Reprezentarea grafică D = f($[A]_{aq}$) este o dreaptă care are interceptul cu ordonata egal cu $K_{d(A)}$ şi panta egală cu $2.K_{as}.K_{d(A)}^2$, din care se poate estima valoarea constantei de asociere (K_{as}).

Exemplu. Considerăm distribuţia acidului acetic în sistemul apă – benzen. Acidul acetic ionizează în soluţie apoasă şi dimerizează în benzen (în general, acizii alifatici dimerizează în solvenţi organici cu constante dielectrice

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mici). Ca urmare, principalele echilibre la care participă acidul acetic în sistemul apă – benzen sunt următoarele:

FAZA APOASĂ: $CH_3-COOH+H_2O \Leftrightarrow CH_3-COO^- + H_3O^+$

$$K_{dis.}=\frac{[CH_3-COO^-].[H_3O^+]}{[CH_3-COOH]}$$

$$K_{d(HAc)}=\frac{[CH_3-COOH]_o}{[CH_3-COOH]_{aq}}$$

FAZA ORGANICĂ (BENZEN): $2CH_3-COOH \Leftrightarrow (CH_3-COOH)_2$

$$K_{as(HAc)}=\frac{[(CH_3-COOH)_2]_o}{[CH_3-COOH]_o^2}$$

Coeficientul global de distribuţie va avea expresia:

$$D=\frac{[CH_3-COOH]_o+2.[(CH_3-COO)_2]_o}{[CH_3-COOH]_{aq}+[CH-COO^-]_{aq}}$$

respectiv:

$$D=\frac{K_{d(HAc)}(1+2.K_{as(HAc)}.[CH_3-COOH]_o)}{1+\frac{K_{dis}}{[H_3O^+]_{aq}}}$$

Gradul de extracţie, R *(factor de recuperare)* – reprezintă fracţiunea extrasă din cantitatea totală a componentului „A", cumulată după un număr „n" de extracţii:

$$R_n=[(Q_A)_{extras;n}] / [(Q_A)_{iniţial}] \qquad \text{(III.85)}$$

Considerând volumele V_o şi V_{aq} ale celor două faze şi coeficientul global de repartiţie, se poate scrie:

$$R=\frac{\sum_{i=1}^{n}[A]_{i(o)}.V_o}{\sum_{i=1}^{n}[A]_{i(o)}.V_o+\sum_{j=1}^{m}[A]_{j(aq)}.V_{aq}}=\frac{D}{D+\frac{V_{aq}}{V_o}}=\frac{1}{1+\frac{1}{D}.\frac{V_{aq}}{V_o}} \qquad \text{(III.86)}$$

Dacă iniţial concentraţia componentului „A" în faza apoasă este $(C_{A(aq)})_i$, după „n" extracţii concentraţia acestuia în această fază va fi:

$$(C_{A(aq)})_n=(C_{A(aq)})_i\cdot\left[\frac{V_{aq}}{V_{aq}+D.V_o}\right]^n=(C_{A(aq)})_i\cdot\left[\frac{1}{1+D\cdot\frac{V_o}{V_{aq}}}\right]^n \qquad \text{(III.87)}$$

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

astfel încât, după „n" extracţii, gradul de extracţie va fi:

$$R_n = \frac{(C_{A(aq)})_i \cdot V_{aq} - (C_{A(aq)})_n \cdot V_{aq}}{(C_{A(aq)})_i \cdot V_{aq}} = 1 - \left(\frac{1}{1 + D \cdot \frac{V_o}{V_{aq}}}\right)^n = \frac{\left(\frac{V_o}{V_{aq}} \cdot D + 1\right)^n - 1}{\left(\frac{V_o}{V_{aq}} \cdot D + 1\right)^n} \quad \text{(III.88)}$$

în care: $(C_{A(aq)})_i$, $(C_{A(aq)})_n$ – concentraţia componentului „A" în faza apoasă iniţial („i"), respectiv după „n" extracţii („n").

Dacă cele două lichide sunt complet nemiscibile şi pentru separare s-au luat volume egale din cele două faze ($V_o = V_{aq}$), atunci:

$$R_n = 1 - \left(\frac{1}{1+D}\right)^n = \frac{(D+1)^n - 1}{(D+1)^n} \quad \text{(III.89)}$$

Introducând notaţia:

$$D^* = D \cdot \frac{V_o}{V_{aq}} \quad \text{(III.90)}$$

rezultă:

$$R_n = \frac{(D^*+1)^n - 1}{(D^*+1)^n} \quad \text{(III.91)}$$

în care: D* - coeficient (global) efectiv de extracţie.

În practică, pentru valori mici ale lui „n" se obţine relaţia aproximativă utilizată la evaluarea gradului de extracţie în separările obişnuite:

$$R_n \cong \frac{(D^*)^n}{(D^*)^n + 1} \quad \text{(III.92)}$$

În ipoteza că se efectuează un număr foarte mare de extracţii ($n \to \infty$) şi se utilizează volume foarte mici de fază organică ($V_o \to 0$), se poate evalua un grad de recuperare maxim:

$$R_{max} = 1 - \exp\left[-\frac{\sum_i V_{o,i}}{V_{aq}} \cdot D\right] \quad \text{(III.93)}$$

Gradul de extracţie exprimat în procente (E, %) – după o singură extracţie:

$$E,\% = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_o}} \cdot 100 = \frac{1}{1 + \frac{1}{D} \cdot \frac{V_{aq}}{V_o}} \cdot 100 \quad \text{(III.94-a)}$$

iar după „n" extracţii:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E,\% = \left[1 - \left(\frac{1}{1 + D \cdot \frac{V_o}{V_{aq}}}\right)^n\right] \cdot 100 \qquad \text{(III.94-b)}$$

Din punct de vedere analitic, o extracţie se consideră cantitativă dacă gradul de extracţie ≥ 99,9 %. Dacă volumele celor două faze utilizate sunt egale ($V_o = V_{aq}$) şi se efectuează o singură extracţie, procesul poate fi considerat complet (cantitativ) dacă $E \geq 10^3$. Extracţia efectuată de mai multe ori cu volume mici de solvent asigură o recuperare superioară, comparativ cu extracţia efectuată într-o singură etapă cu un volum mare de solvent.

Factorul de selectivitate (β) – este o mărime care exprimă măsura separabilităţii a doi componenţi prin extracţie şi este definit ca raportul dintre coeficienţii globali de repartiţie (D_1 şi D_2) a două substanţe A_1 şi A_2 supuse separării prin extracţie:

$$\beta = \frac{([A_1]_o / [A_1]_{aq})}{([A_2]_0 / [A_2]_{aq})} = \frac{[A_1]_o \cdot [A_2]_{aq}}{[A_1]_{aq} \cdot [A_2]_o} = \frac{D_1}{D_2} \qquad \text{(III.95)}$$

Din relaţia III.95 rezultă că selectivitatea separării a doi componenţi va fi cu atât mai mare ,cu cât valorile coeficienţilor de distribuţie ai componenţilor respectivi vor fi mai diferite, lucru posibil de realizat practic prin alegerea unor sisteme de extracţie convenabile.

În practică, pentru îmbunătăţirea factorului de selectivitate (mărirea eficienţei extracţiei) la separarea a două elemente cu proprietăţi fizico-chimice foarte apropiate, se utilizează frecvent agenţi de mascare. În general, rolul agenţilor de mascare în sistemele de extracţie este de a forma cu unele dintre elementele interferente, prezente în proba de lucru, specii stabile, solubile în apă. Posibilitatea practică de utilizare a agenţilor de mascare pentru sistemele de extracţie este determinată de valorile constantelor de stabilitate ale speciilor complexe formate de elementele prezente în sistemul de extracţie, atât cu agentul de mascare, cât şi cu agentul de extracţie.

Coeficientul sinergic (S). În cazul utilizării unui amestec de agenţi de extracţie pentru separarea a doi sau mai mulţi componenţi, interpretarea cantitativă a efectului sinergic se realizează prin intermediul coeficientului sinergic definit astfel:

$$S = \log\left(\frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2}\right) \qquad \text{(III.96)}$$

în care: D_1, D_2, $D_{1,2}$ – coeficienţi globali de distribuţie ai componentului vizat (analitul) separat în fiecare dintre cei doi agenţi de extracţie, respectiv în cazul amestecului celor doi agenţi de extracţie.

Efectul salin. Mărirea coeficientului de distribuţie (a extractibilităţii) unor elemente se poate realiza prin adăugarea în sistemul de extracţie a unor electroliţi. Electroliţii care iniţiază acest efect (în special azotaţii) au fost denumiţi *agenţi salifianţi*. În principiu, efectul agentului salifiant se manifestă prin: (**i**) diminuează intensitatea interacţiunilor dintre analit şi moleculele de apă (prin legarea moleculelor de apă din jurul speciei urmărite prin separare), ceea ce favorizează formarea speciei extractibile; (**ii**) creşterea concentraţiei anionilor complexanţi, care are drept consecinţă creşterea concentraţiei speciei complexe (extractibile); (**iii**) micşorarea coeficientului de activitate termodinamică a ionilor participanţi la formarea complexului; (**iv**) micşorarea constantei dielectrice a fazei apoase, ceea ce favorizează asocierile ionice.

Constanta de repartiţie a unei substanţe neionizate depinde de concentraţia electroliţilor indiferenţi (salifianţi) prezenţi în faza apoasă a unui sistem de extracţie. La valori ale concentraţiei salifianţilor > 0,2÷0,3 moli/kg este necesară considerarea constantei termodinamice de echilibru interfazic, respectiv a activităţilor termodinamice ale speciilor chimice în cele două faze ale sistemului de extracţie.

Efectul cantitativ al electroliţilor asupra solubilităţii neelectroliţilor este mai dificil de apreciat în termeni riguroşi. Uzual, acest efect este estimat prin relaţia lui Setchenow:

$$\log\gamma = \log\frac{S_{aq}}{S_e} = k.J \qquad \text{(III.97)}$$

în care: γ - coeficientul de activitate termodinamică al neelectrolitului în soluţia de electrolit; S_{aq}, S_e – solubilitatea (molară) a neelectrolitului în apă şi în soluţia de electrolit; k – constantă a cărei valoare depinde de natura electrolitului, respectiv a neelectrolitului; J – forţa ionică a soluţiei apoase.

Dacă electrolitul nu manifestă nici un efect asupra solubilităţii neelectrolitului în solventul organic, atunci nu sunt afectate nici solubilităţile mutuale ale fazelor sistemului de extracţie. În aceste condiţii, constanta de distribuţie a neelectrolitului variază invers proporţional cu solubilitatea sa în faza apoasă, adică:

$$D_e = D_{aq}.\gamma \qquad \text{(III.98)}$$

în care: D_e, D_{aq} – constantele de distribuţie pentru o soluţie dată de electrolit, respectiv pentru apă.

În general, solubilitatea neelectroliţilor este mai mică în soluţii apoase saline decât în apă – *efect de „salting-out"*. Acest efect este atribuit în principal micşorării cantităţii de apă „liberă" în prezenţa electrolitului (datorată blocării unor molecule de apă prin hidratarea cationilor electrolitului). Ceva mai rar este întâlnit *efectul de „salting-in"*, adică de creştere a solubilităţii neelectrolitului în soluţii de electrolit.

III.4-2.
EXTRACŢIA CHELAŢILOR METALICI

III.4-2.1.
ASPECTE GENERALE

În general, sistemele de extracţie ale speciilor covalente includ:

• Molecule simple (I_2, $HgCl_2$, RuO_4, OsO_4, $GeCl_4$, C_6H_5-COOH etc.) - pentru care procesul de repartiţie interfazică este pur fizic cu o comportare care se apropie mult de cea a sistemelor de extracţie ideale.

• Specii complexe chelate - formate cu o varietate largă de reactivi organici: β-dicetone, 8-hidroxichinolina şi derivaţii ei, dietilditiocarbamat, cupferonă etc. Mecanismul de extracţie prin formare de chelaţi, într-o formă generală simplificată, poate fi reprezentat prin ecuaţia globală:

$$(M^{n+})_{aq} + n(HL)_o \Leftrightarrow (ML_n)_o + n(H^+)_{aq} \qquad \text{(III.99)}$$

în care: M^{n+} - elementul (specia metalică) care trebuie extras; HL – agentul generator de complecşi chelaţi.

• Specii complexe substoichiometrice - formate prin utilizarea unei cantităţi de agent de extracţie mai mică decât cantitatea stoichiometric necesară formării speciei extractibile. Acest procedeu a fost denumit *extracţie substoichiometrică* şi este utilizat în special în cazul analizelor prin activare şi diluţie izotopică.

• Specii chimice rezultate printr-o reacţie de schimb – în acest caz agentul de extracţie este o specie complexă a unui metal cu unul dintre reactivii din cazurile anterioare. Pentru astfel de sisteme de extracţie, condiţia de extracţie este ca, atât stabilitatea complexului utilizat ca agent de extracţie, cât şi constanta de extracţie să fie mai mici decât a complexului cu elementul care trebuie separat. În cazul extracţiei de schimb, procesul global poate fi reprezentat simplificat astfel:

$$n(M_I^{m+})_{aq} + m(M_{II}L_n)_o \Leftrightarrow n(M_IL_m)_o + m(M_{II}^{n+})_{aq} \qquad \text{(III.100)}$$

în care: $M_{II}L_n$ – complexul chelat cu rol de agent de complexare.

Studiile privind extracţia de schimb a unor elemente sub formă de cupferonaţi, oxinaţi şi dietilditiocarbamaţi au condus la o ierarhizare a acestora după valoarea constantei de extracţie:

• pentru oxinaţi: Mo(VI) > Fe(III); Ga > Cu(II) > In > Al

• pentru cupferonaţi: Fe(III) > Ga > Cu(II) > Sc > In > Hg > Al

• pentru dietilditiocarbamaţi: Hg > Pd > Ag(I) > Cu(II) > Ti(III) > Ni > Bi >Pb > Co > Cd > Zn > In > Sb(III) > Fe(III) > Te(IV) > Mn(II)

BCU "VASILE GOLDIŞ" UNIVERSITY LIBRARY

Modul în care se pot înlocui elementele din soluţiile lor, pentru cazul dietilditiocarbamaţilor, este prezentat în *tabelul III.9*.

Tabelul III.9. Deplasarea elementelor din soluţiile de dietilditiocarbamaţi (M_{II} în faza organică, M_I în faza apoasă şi la concentraţii mici) pH =5,2 [*G. Eckert, 1955* – citat din *C. Liteanu et al., 1981*].

M_I^{m+}	M_{II}^{n+}	
	Se înlocuiesc	Nu se înlocuiesc
Mn(II)	-	Zr, Cd, Fe, Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Zn	Mn	Cd, Fe, Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Cd	Mn, Fe	Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Fe(II)	Mn, Zn	Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Hg
Fe(III)	-	-
Pb	Mn, Fe	Ni, Cu, Co, Hg
Ni	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb	Cu, Co, Hg
Cu(II)	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni	Co, Hg
Co	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni, Cu	Hg
Hg	Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni, Cu	Co

III.4-2.2
ECHILIBRUL DE EXTRACŢIE A CHELAŢILOR METALICI

O caracteristică a chelaţilor metalici constă în structura lor parţial anorganică (cationul) şi parţial organică (ligandul, anionul). Anionul organic ligand (L^-) interacţionează cu cationul metalic (M^{n+}) formând un complex neîncărcat electric (ML_n), solubil în solvenţi organici. Simultan se formează şi alte specii complexe cu sarcină electrică (de tipul ML_{n-1}^+), care au o anumită solubilitate în apă, ceea ce diminuează extractibilitatea metalului.

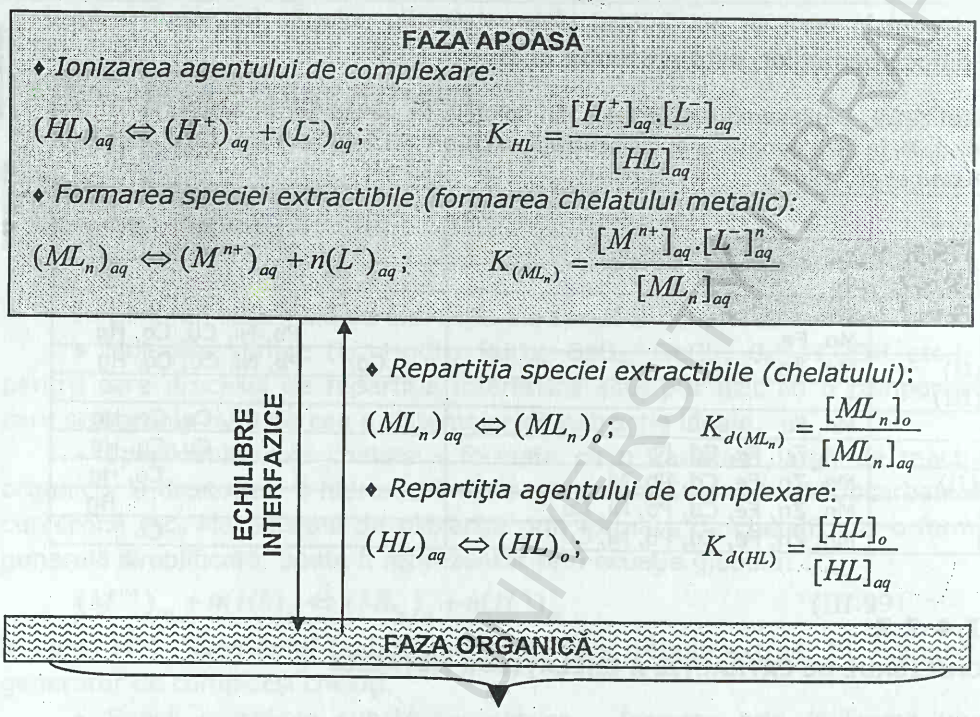
Echilibrul global de extracţie a chelaţilor metalici este determinat de toate echilibrele care se desfăşoară concomitent (principale sau secundare): formarea speciilor extractibile (complexarea cationului metalic M^{n+} cu anionul ligand L^-); ionizarea agentului de complexare; repartiţia interfazică a complexului ML_n şi a agentului de complexare HL [*figura III.19*].

Considerând toate procesele elementare implicate în mecanismul procesului de extracţie (în limitele aproximaţiilor specificate mai sus), rezultă:

$$K_{d(ML_n)} = K_{ext} \cdot \frac{K_{(ML_n)} \cdot K_{d(HL)}^n}{K_{HL}^n} \qquad \text{(III.101-a)}$$

$$K_{extr} = K_{d(ML_n)} \cdot \frac{K_{HL}^n}{K_{(ML_n)} \cdot K_{d(HL)}^n} \qquad \text{(III.101-b)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Procesul global: $(M^{n+})_{aq} + n(HL)_o \Leftrightarrow (ML_n)_o + n(H^+)_{aq}$ (III.102)

Figura III.19. Reprezentarea simplificată a echilibrului de extracţie a complecşilor metalici.

În sistemele de extracţie a chelaţilor, relaţia III.101-b indică o dependenţă directă a constantei de extracţie de constantele principalelor echilibre care se stabilesc în sistemul de extracţie. Extracţia va fi favorizată cu cât repartiţia complexului în faza organică va fi mai mare, iar cea a anionului ligand mai mică şi cu cât ionizarea agentului chelatizant va fi mai înaintată, iar a complexului chelat (speciei extractibile) mai redusă. Această dependenţă este justificată prin faptul că disocierea complexului determină creşterea solubilităţii în apă, iar disocierea agentului de complexare favorizează formarea complexului neutru.

Dacă în condiţiile de lucru în faza organică există numai specia ML_n, iar în faza apoasă metalul se află doar în forma M^{n+} (în absenţa proceselor secundare de ionizare, asociere, hidroliză, formarea de aducţi etc.), atunci coeficientul global de distribuţie al elementului care se extrage este aproximativ egal cu raportul concentraţiilor speciilor sale predominante:

$$D = \frac{\sum[M]_o}{\sum[M]_{aq}} \cong \frac{[ML_n]_o}{[M^{n+}]_{aq}} = K_{ext} \cdot \frac{[HL]^n_o}{[H]^n_{aq}} \qquad \text{(III.103)}$$

Dacă procesul de extracţie prezintă un mecanism mai complex (de exemplu: mediul de reacţie nu este suficient de acid şi apar fenomene de hidroliză, soluţia mai cuprinde un anion care concurează competitiv cu anionul L- la formarea complecşilor cu ionul metalic, agentul de complexare HL formează simultan şi alte specii complexe – cationice, anionice, polinucleare etc.), atunci în expresia coeficientului global de distribuţie trebuie să fie incluse toate constantele echilibrelor implicate în procesele secundare – de exemplu: dacă la pH-ul de lucru ionul metalic hidrolizează în proporţie semnificativă, atunci relaţia III.103 devine:

$$D = \frac{K_{ext}}{K_h} \cdot \frac{[HL]_o^n}{[H^+]^{(n-p)}} \qquad \text{(III.104-a)}$$

$$\log D = \log K_{ext} + n.\log[HL]_o^n + n.pH \qquad \text{(III.104-b)}$$

în care: K_h – constanta de hidroliză a cationului; p – reprezintă un număr mediu de grupări hidroxil ataşate de ionul metalic. Relaţiile III.104 pun în evidenţă dependenţa explicită dintre coeficientul global de distribuţie şi constanta de extracţie, concentraţia agentului chelatizant din faza organică şi pH-ul soluţiei apoase. Pentru un sistem de extracţie definit printr-un anumit solvent şi o concentraţie a reactivului de complexare, logaritmul coeficientului global de distribuţie este proporţional cu pH-ul, iar panta dreptei log D = f(pH) este egală cu „n" [*figura III.20*]. Valoarea pH-lui pentru log D = 0 (interceptul cu ordonata în reprezentarea grafică log D = f(pH)):

$$pH_{1/2} = -\frac{1}{n} \cdot \log K_{ext} - \log[HL]_o \qquad \text{(III.105)}$$

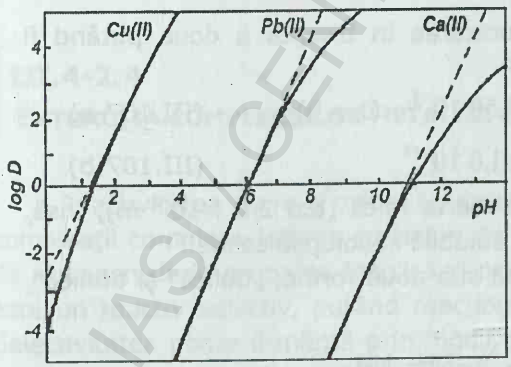


Figura III.20. Variaţia log D în funcţie de pH pentru Cu(II), Pb(II) şi Ca(II) la extracţia cu 8-hidroxichinolină 10^{-2} m, în cloroform. Liniile întrerupte corespund valorilor calculate cu relaţia III.105.

reprezintă valoarea pH-lui la care se extrage 50 % din analiţi (element), când volumele celor două faze ale sistemului de extracţie sunt egale. La stabilirea echilibrului în sistemul de extracţie, dacă pH-ul este mai mare decât $pH_{1/2}$ atunci cea mai mare parte din metal se află în faza organică; dacă pH-ul este mai mic decât $pH_{1/2}$, atunci cea mai mare parte din metal se află în faza apoasă.

Într-un sistem de extracţie specificat, diferenţa între valorile $pH_{1/2}$ corespunzătoare la doi ioni

metalici constituie o măsură a separării lor. De exemplu – din *figura III.20* se pot observa posibilităţile de separare: Cu(II) de Pb(II) la pH = 3 ÷ 4; Pb(II) de Ca(II) la pH = 8 ÷ 9.

Relaţia III.105 este convenabilă pentru calculul coeficientului global de distribuţie al unui ion metalic, când se cunoaşte concentraţia reactivului. În unele cazuri, această concentraţie este afectată într-o măsură semnificativă de pH-ul soluţiei – de exemplu: oxina (8-hidroxichinoleina), datorită caracterului său amfoter, poate reacţiona în mod diferit în funcţie de pH; concentraţia ditizonei în schimb nu suferă modificări sensibile în funcţie de pH. Astfel, la extracţia ditizonatului de Cu(II) din soluţie acidă ($HClO_4$) în CCl_4, concentraţia reactivului se poate considera constantă deoarece nu este afectată de cantităţile mici de Cu(II) care îl consumă pentru extracţie. La echilibru, log D creşte liniar cu pH-ul, iar panta dreptei, n, este egală cu 2:

$$\log D = \frac{[CuL_2]_o}{[Cu^{2+}]_{aq}} = 2.\log[HL]_o + 2.pH = const. + 2.pH \qquad \text{(III.106)}$$

ceea ce corespunde la un complex de tipul $[Cu(Dtz)_2]$.

III.4-2.3
EXTRACŢIA COMPLECŞILOR METALICI CU DITIZONĂ

Ditizona reacţionează cu ionii metalici formând complecşi puternic coloraţi care, uzual, se extrag în cloroform sau tetraclorură de carbon (se poate proceda ulterior la separarea acestora sau la determinarea spectrofotometrică).

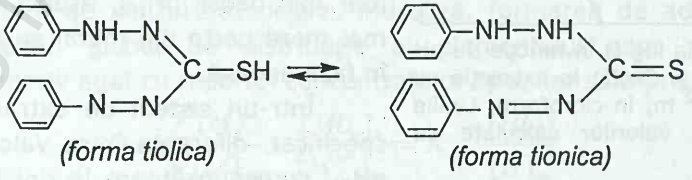
Ditizona este un acid bibazic, ionizarea în treapta a doua putând fi neglijată:

$$H_2Dtz \Leftrightarrow HDtz^- + H^+; \quad K_{a.1} = 1{,}50.10^{-3} \quad (J = 0) \qquad \text{(III.107-a)}$$

$$HDtz^- \Leftrightarrow Dtz^{2-} + H^+; \quad K_{a.2} \cong 1{,}0.10^{-15} \qquad \text{(III.107-b)}$$

Solubilitatea ditizonei în apă este foarte mică (cca 2,0 . 10^{-7} m), însă, datorită caracterului său slab acid, este solubilă în soluţii alcaline.

În solvenţi organici, ditizona există sub două forme, „tiolică" şi tionică", conform echilibrului tautomer:



(forma tiolica) (forma tionica) (III.108)

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metal-ditizonaţii primari ($M(Dtz)_n$) se obţin probabil din forma tiolică prin înlocuirea hidrogenului din grupa SH cu un echivalent de metal. Ditizonaţii secundari ($M_2(Dtz)_n$) stabili în mediu alcalin se obţin la concentraţii relativ mici.

Cu ditizona reacţionează un număr relativ mare de elemente [*tabelul III.9*]. La amestecarea unei soluţii de ditizonă în CCl_4 (culoare verde) cu soluţia apoasă a unui cation metalic, la o valoare adecvată a pH-lui [*figura III.21*], se formează metal-ditizonatul corespunzător care se extrage în solventul organic, soluţia colorându-se în mod caracteristic de la roşu-violet la portocaliu (în funcţie de natura şi concentraţia cationului metalic). Ditizona prezintă o tendinţă relativ redusă de a forma complecşi intermediari, astfel încât pentru descrierea extracţiei unui metal-ditizonat din soluţie acidă se poate aplica expresia simplă a coeficientului de extracţie:

$$D \cong \frac{[M(Dtz)_n]_o}{[M^{n+}]_{aq}} \cong K_{ex} \cdot \frac{[H_2Dtz]_o^n}{[H^+]^n} \qquad \text{(III.109)}$$

Dacă: $[M^{n+}] >> [M(HDtz)_n]_{aq}$, atunci la echilibru:

$$\sum [M]_{aq} \cong [M^{n+}] \qquad \text{(III.110)}$$

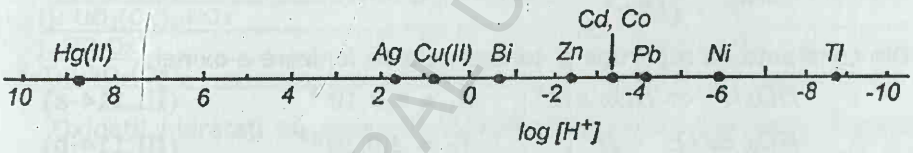


Figura III.21. pH-ul optim de complexare a unor cationi metalici cu ditizona (difenilditiocarbaona) [*E. Jercan, 1982*].

III.4-2.4
EXTRACŢIA COMPLECŞILOR METALICI CU OXINA

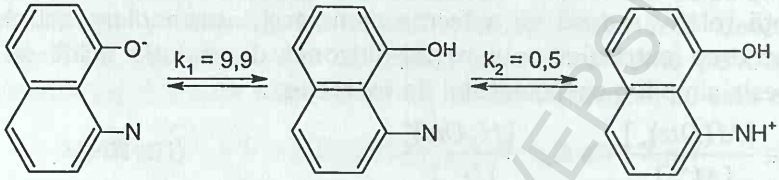
Reactivitatea mare a oxinei se datorează posibilităţii de formare a unor combinaţii complexe interne cu cicluri de cinci atomi, prin înlocuirea atomului de hidrogen de la gruparea fenolică şi prin coordinarea la atomul de azot. Nu este un reactiv selectiv, putând reacţiona cu un număr mare de elemente. Selectivitatea poate fi mărită prin modificarea pH-lui sau prin introducerea în molecula oxinei a unei grupări metil sau halogen în poziţia orto sau para faţă de gruparea fenolică, grupări funcţionale care intervin în procesele de complexare prin efecte sterice intramoleculare.

Dacă un cation M^{n+} este extras ca oxinat $M(Ox)_n$ (HOx = oxină) într-un solvent organic nemiscibil cu apa, coeficientul de distribuţie al metalului va fi:

$$D = \frac{[M(Ox)_n]_o}{[M^{n+}]_{aq}} \qquad \text{(III.111)}$$

Aproximaţia dată de relaţia III.111 nu poate fi admisă deoarece există reacţii secundare cu formare de produşi de hidroliză, complecşi oxidaţi intermediari etc – de exemplu: Fe(III) formează: $[FeOx]^{2+}$ şi $[Fe(Ox)_2]^+$ în soluţii acide şi complecşi micşti, hidroxi-oxinaţi: $[Fe(Ox)_2(HO)_2]^-$ în soluţii bazice.

Oxina are caracter amfoter şi poate reacţiona în mod diferit, în funcţie de pH-ul soluţiei:



(III.112)

Constanta de repartiţie a oxinei în sistemul cloroform – apă are valoarea:

$$K_{d(Ox)} = \frac{[HOx]_{CH_3Cl}}{[HOx]_{aq}} = 3{,}4.10^2 \quad (25°C) \qquad \text{(III.113)}$$

Din constanta de repartiţie şi constantele de ionizare a oxinei:

$$HOxH^+ \Leftrightarrow HOx + H^+; \qquad K_1 = 8{,}0.10^{-6} \qquad \text{(III.114-a)}$$

$$HOx \Leftrightarrow Ox^- + H^+; \qquad K_2 = 2{,}0.10^{-10} \qquad \text{(III.114-b)}$$

se poate calcula coeficientul global de distribuţie pentru orice valoare a pH-lui (orice valoare a aciditătii soluţiei de lucru):

$$D_{HOx} = \frac{[HOx]_{CHCl_3}}{[HOx]_{aq} + [HOxH^+]_{aq} + [Ox^-]_{aq}} = \frac{5.10^2}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}} \qquad \text{(III.115-a)}$$

$$D_{HOx} = \frac{5.10^2}{1 + 1{,}25.10^5.[H^+] + \frac{2.10^{-10}}{[H^+]}} \qquad \text{(III.115-b)}$$

În *tabelul III.10* sunt prezentate intervalele de pH pentru extracţia cantitativă a unor metale, de unde se pot estima posibilităţile lor de separare. Tabelul a fost întocmit din date experimentale: 50 mL soluţie apoasă 0,06 % (0,004 m) în oxină extrasă cu 10 mL cloroform după agitare timp de 1 minut.

Oxina este foarte des utilizată la extracţia aluminiului – de exemplu: se poate determina aluminiu (0,001÷0,1 %) din oţel, după ce în prealabil majoritatea Fe(III) este extrasă sub formă de clorură cu acetat de amil, iar Al, Ti şi Zn sunt extrase cu oxină în cloroform la pH = 5,5 în prezenţă de cianură,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

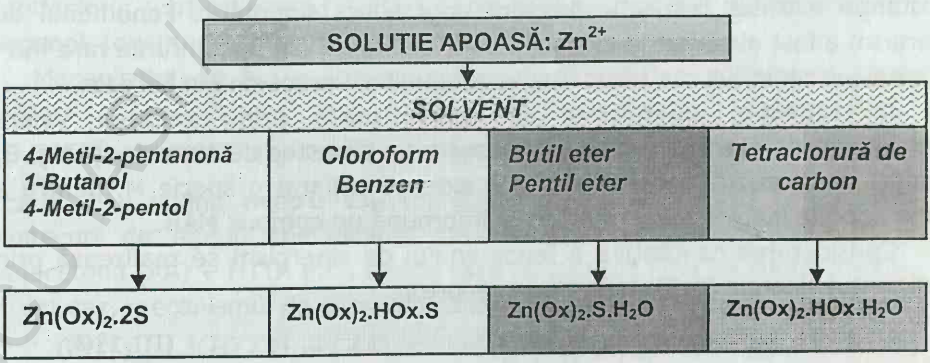
1,10-fenantrolină şi clorhidrat de hidroxilamină; Fe(II) rezidual, Cu, Ni, Co şi Mn nu se extrag. Ti şi Zn sunt dislocaţi din extractul cloroformic prin agitare cu o soluţie apoasă la pH = 9,2. Conentraţia Al(III) în extractul cloroformic se poate determina prin spectrofotometrare la 300 nm (lungime de undă la care oxina absoarbe foarte puţin).

Tabelul III.10. Intervalul de pH pentru extracţia cantitativă a unor oxinaţi metalici în cloroform [*E. Jercan, 1982*].

Metal	Interval de pH
Al	4,50÷10,70
Cr(III)	6,00÷8,00
Co ($CoOx_2.2HOX$)	7,30÷8,20
Cu	2,80
Ga	3,00÷11,70
Fe(III)	2,40
Pb	8,20÷11,00
Mn(II)	9,00÷10,50
Mo(VI) ($MoO_2.Ox_2$)	2,00÷5,60
Ni	5,50÷8,80
Nb	2,80÷10,50
Th	7,50÷9,50
Ti ($TiOOx_2$)	4,00÷9,00
U(VI): $UO_2(Ox)_2.HOx$	7,00÷9,00
V(V): VO_2Ox	3,20÷5,10
W(VI): $WO_2(Ox)_2$	3,00÷4,30

Oxinaţii hidrataţi nu prezintă solubilitate bună în cloroform. Înlocuirea uneia sau ambelor molecule de apă cu grupe organofile poate ridica randamentul de extracţie în solvenţi organici. Oxina, ca moleculă neutră, poate servi la această înlocuire dacă concentraţia sa este destul de ridicată – ex.: Sr poate fi extras ca $Sr(Ox)_2.2HOx$ cu o soluţie de oxină 10 %.

Un studiu privind distribuţia oxinatului de zinc între soluţia apoasă şi diverşi solvenţi a condus la concluzia că pot fi extrase următoarele specii:



(S – molecule de solvent; adaptare după *E. Jercan, 1982*].

E.III-2. Extracţia oxinaţilor de ca(II) şi Mg(II) cu cloroform se realizează la concentraţie joasă de oxină şi în prezenţă de alchil-amine primare sau secundare. Se presupune formarea unor complecşi de asociaţie ionică de tipul $(RNH_3^+)[M(Ox)_3]^-$, uşor extractibili în cloroform. În mod similar, în cazul oxinaţilor hidrataţi de Zn şi Cd, oxina se poate înlocui parţial sau total cu liganzi organici polari (alcooli sau alchil-amine primare sau secundare) pentru a forma: $M(Ox)_2.2ROH$; $M(Ox)_2.H_2O.RNH_2$; $M(Ox)_2.H2O.R_2NH$ sau $M(Ox)_2.ROH.RNH_2$, extractibili în cloroform.

III.4-3.
SISTEME DE EXTRACŢIE SINERGETICE

În condiţii de extracţie bine definite, utilizând amestecuri de extractanţi (S_1 + S_2) pentru separarea unor metale, s-au obţinut coeficienţi de repartiţie mult mai mari decât în cazul utilizării fiecărui extractant separat:

$$D_{s_1+s_2} > (D_{s_1} + D_{s_2})/2 \qquad \text{(III.116)}$$

Fenomenul a fost denumit sinergism, iar sistemele de extracţie respective au fost denumite sisteme sinergice. Termenul de sinergism (provenit din biologie, mai exact din farmacocinetică) defineşte acţiunea combinată a doi sau a mai multor agenţi superioară sumei acţiunii lor individuale.

În procesele de extracţie lichid-lichid, moleculele de solut sunt transferate din faza apoasă în faza organică, transfer acompaniat aproape totdeauna de modificări chimice ce cuprind numeroase interacţiuni şi echilibre. În general, compusul transferat are compoziţie complexă depinzând de condiţiile experimentale. În unele cazuri, se constată că puterea de extracţie manifestată de un amestec de extractanţi este superioară sumei capacităţilor extractive ale fiecăruia dintre extractanţi în parte. Această comportare, implicând o exaltare a puterii de extracţie, se datorează compoziţiei substanţei extrase, respectiv formării unui aduct sinergetic. Fenomenul de sinergism a fost observat la extracţia unor elemente din pământurile rare într-un amestec constituit din tributilfosfat şi tenoiltrifluoracetonă în kerosen.

În extracţie, sinergismul se concretizează prin exaltarea valorii coeficienţilor de extracţie, când se foloseşte un amestec de extractanţi A şi B, care nu reacţionează între ei, dar pot extrage separat o specie M, pentru a forma speciile MA şi MB sau pot forma împreună un compus MAB.

Considerarea cantitativă a fenomenului de sinergism se realizează prin coeficientul sinergic (C.S) definit prin raportul:

$$C \cdot S = \log \frac{D_{AB}}{D_A + D_B} \qquad \text{(III.117)}$$

în care: D_A, D_B – coeficienţii de extracţie a speciei metalice în extractanţii A şi B luaţi în mod separat, iar D_{AB} este coeficientul de extracţie obţinut în amestecul de extractanţi a şi B, având o valoare sporită, printr-un termen ΔD_{AB}, conform relaţiei:

$$D_{AB} = D_A + D_B + \Delta D_{AB} \qquad \text{(III.118)}$$

Prin urmare, coeficientul sinergetic include saltul coeficientului de extracţie peste valoarea obţinută din adivitatea valorilor individuale. Sinergismul este pozitiv când coeficientul sinergic înregistrează o exaltare pozitivă şi este negativ sau antagonic când se constată un regres al coeficientului global de extracţie sub valoarea sumei valorilor individuale.

În funcţie de natura extractanţilor, sistemele de extracţie sinergică pot fi grupate astfel:

(i) amestecuri de extractanţi conţinând ligand cationic (poate fi un agent de chelatizare, acid organofosforic, acid sulfonic, acid carboxilic) + ligand neutru (tributilfosfat – TBP, tributilfosfinoxid -TBPO, dibutilsulfoxid – DBSO).

(ii) amestecuri de liganzi cationici:

- amestecuri de agenţi chelatizanţi;
- agent chelatizant + un acid nechelatizant;

(iii) amestecuri de solvenţi:

- numai doi solvenţi;
- agent de extracţie + doi solvenţi;

(iv) cazuri speciale: doi cationi metalici + un agent de extracţie.

Dintre aceste posibilităţi, practic au fost studiate în detaliu numai o parte – de exemplu, sistemele: agent chelatizant + ligand neutru; amestecuri de agenţi chelatizanţi + acizi nechelatizanţi; agent chelatizant + acizi nechelatizanţi. Ca agenţi de chelatizare au fost utilizaţi: tenoiltrifluoraacetona (HTTA), izobutilmeticetona (IBMC), sisteme cu amestecuri de ligand cationic + ligand neutru [acidul di-(2-etilhexil)-fosforic (HDEHP) + TBP, acidul mono-(2-etilhexil)-fosforic (H_2DEHP) + TBP, acidul dibutilfosforic (DBP) + TBP, acidul dibutilfosforic + trifosfinoxid (TOPO)]. Dintre solvenţi au fost utilizaţi frecvent: n-decanol, toluen, ciclohexan.

Mecanismul de extracţie sinergic poate fi redat simplificat în modul următor:

$$(M^{n+})_{aq} + n(HTTA)_o + m(L)_o \Leftrightarrow [M(TTA)_n L_m]_o + n(H^+)_{aq} \qquad \text{(III.119)}$$

în care: L – ligand neutru sau un agent chelatizant, când se utilizează amestecuri de agenţi chelatizanţi: benzoiltrifluoracetona (BTA) + HTTA, acetilacetonă (AA) + HTTA etc., specia care se extrage fiind un chelat mixt – în acest caz, mecanismul de extracţie este următorul:

$$(M^{3+})_{aq} + 3(HTTA)_o + (AA)_o \Leftrightarrow [M(TTA)_3(AA)]_o + 3(H^+)_{aq} \qquad \text{(III.120)}$$

Studiile asupra comportării diferitelor β-dicetone ca agenţi de extracţie în sisteme sinergice au condus la concluzia că, cu cât este mai mare diferenţa de aciditate între cele două β-dicetone utilizate, cu atât stabilitatea speciei extractibile formate va fi mai mare, în consecinţă se va putea realiza o separare selectivă mai bună [*C. Liteanu et al., 1981*].

Apariţia unui efect sinergic a fost observată şi în cazul extracţiei unui cation metalic cu un agent de chelatizare, în prezenţa altui cation metalic – exemplu: cazul extracţiei Cs^+ cu tenoiltrifluoracetonă în prezenţa ionilor de Ca^{2+} sau a metalelor alcaline [*C.Liteanu et al., 1981*]. Fenomenul a fost atribuit formării unor specii complexe de tipul: NaTTA.CsTTA, $NaTTA.CsNO_3$ sau $Ca(TTA)_2.CsNO_3$.

Extracţia în unele sisteme, utilizând amestecuri de extractanţi (acid alchilfosforic + ester foaforic, HTTA + TBP, acid caprilic + azotat de trilaurilamoniu ($TLAHNO_3$) + solvent etc.), a indicat o scădere a coeficientului global de repartiţie – *fenomen antisinergic* :

$$D_{s_1+s_2} < (D_{s_1} + D_{s_2})/2 \qquad \text{(III.121)}$$

În legătură cu mecanismul care stă la baza fenomenului de sinergism există mai multe opinii. În principiu, acesta se consideră legat de apariţia unui complex mixt extras în faza organică, complex care conţine specia metalică şi cei doi extractanţi. Se admite faptul că mecanismul fenomenului sinergetic nu poate fi identic pentru toate sistemele la care a fost observat. Totdeauna intervin însă doi factori fundamentali:

(i) capacităţile de extracţie ale extractanţilor în amestec, respectiv valorile activităţilor lor termodinamice sunt modificate în cazul coprezenţei lor;

(ii) compoziţia speciei metalice extrase în faza organică este deosebită când se utilizează amestecul de extractanţi.

Pe baza datelor existente în literatura de specialitate s-a încercat stabilirea unor reguli generale care să permită prevederea apariţiei fenomenului de sinergism:

(i) unul dintre extractanţii activi să fie capabili să neutralizeze sarcina ionului metalic, de preferinţă formând un chelat;

(ii) cel de al doilea extractant să poată deplasa apa reziduală de coordinaţie a complexului metalic neutru, micşorându-i caracterul hidrofil;

(iii) al doilea extractant să nu fie hidrofil şi să fie mai slab coordinat;

(iv) numărul de coordinaţie al metalului să fie favorabil;

(v) extractanţii să prezinte forme structurale care să nu genereze impedimente sterice.

Echilibrul sinergetic este afectat de o serie de factori dependenţi, în principal, de stabilitatea aducţilor formaţi. Din studiile efectuate asupra sistemelor sinergetice s-a constat că valoarea constantei de echilibru K_{ext} este

influenţată de bazicitatea şi, în unele cazuri, de structura liganduluí neutru. Din valorile K_{ext} rezultă că accentuarea efectului sinergetic se realizează odată cu creşterea bazicităţii liganduluí donor – de exemplu, în ordinea: fosfat < fosfonat < fosfinat < fosfin oxid. Influenţa bazicităţii se reduce în cazul liganzilor neutri voluminoşi unde intervin efecte sterice şi care conduc la aducţi sinergetici caracterizaţi prin stabilitate mică. Compuşii cu lanţuri alchil normale dau valori mai mari ale coeficienţilor de extracţie, decât cei cu lanţuri hidrocarbonate ramificate. Capacitatea de extracţie scade odată cu amplificarea ramificării lanţului alchil.

Extractibilitatea aducţilor sinergetici este, de asemenea, influenţată de diluantul utilizat. Sinergismul este cu atât mai accentuat, cu cât este mai mică solubilitatea în apă, respectiv polaritatea mai scăzută. Coeficientul de extracţie creşte în ordinea: cloroform < benzen < tetraclorură de carbon < hexan < ciclohexan.

Natura ionului mealic influenţează favorabil extracţia sinergetică dacă are capacitatea mare de coordinare şi rază ionică mică. Totodată, agentul complexant intervine asupra efectului sinergetic prin capacitatea de complexare, în sensul că, cu cât complexul metalic este mai stabil, cu atât se constată o tendinţă mai mică în formarea aductului sinergetic prin legarea celui de al doilea extractant neutru la metal.

III.4-4.
SISTEME DE EXTRACŢIE CU DOUĂ FAZE APOASE

Deşi extracţia cu solvenţi tradiţională este recunoscută ca fiind una dintre cele mai importante metode de separare şi concentrare, domeniul de aplicabilitate al acestei metode, în separarea mai ales a moleculelor de proteine, este restrâns. Acest lucru este datorat în principal dezavantajelor generate de utilizarea solvenţilor organici [*tabelul III.8*]. Ca o alternativă a fost propusă utilizarea *sistemelor de extracţie cu două faze apoase (ABS)*, în care pentru obţinere fazelor nemiscibile nu sunt folosiţi compuşi organici volatili şi care s-au demonstrat a fi la fel de eficiente în procesele de separare ca şi sistemele de extracţie tradiţionale.

Extracţia în sisteme cu două faze apoase respectă definiţia extracţiei cu solvenţi, singura deosebire fiind că cele două faze nemiscibile sunt de natură apoasă. Datorită naturii lor predominant apoase, care implică existenţa unui mediu nedenaturant, aceste sisteme au fost utilizate cu succes la separarea materialelor biologice (proteine, enzime, acizi nucleici, mitocondrii etc), separarea coloranţilor, a moleculelor organice mici şi a unor ioni metalici.

BCU CENTRAL UNIVERSITARY

Sistemele de extracţie cu două faze apoase sunt alcătuite din două faze nemiscibile, formate dintr-un compus organic macromolecular, solubil în apă, şi un polimer hidrofil sau o sare anorganică corespunzătoare. Deoarece fiecare component este utilizat sub formă de soluţie apoasă, se poate spune că, în aceste sisteme, predominantă în fiecare din cele două faze este apa.

Din mulţimea polimerilor solubili în apă, polietilenglicolul (PEG) a fost cel mai frecvent utilizat la obţinerea acestor sisteme de extracţie, deoarece: nu este toxic, inflamabil sau volatil, este stabil, biodegradabil şi destul de ieftin, eliminându-se astfel o bună parte din problemele legate de poluarea mediului, probleme ce apar frecvent în cazul utilizării sistemelor de extracţie tradiţionale datorită prezenţei solvenţilor organici.

Sistemele de extracţie cu două faze apoase pe bază de PEG prezintă toate avantajele practice ale sistemelor de extracţie tradiţionale, dar au şi o serie de avantaje unice datorită naturii lor predominant apoase.

Eliminarea compuşilor organici volatili din sistemele de extracţie deschide o nouă perspectivă pentru multe procese industriale de separare, deoarece reduce în mare măsură dificultăţile legate de protecţia mediului. Mai mult, anumite procese de separare, unde metodele de extracţie tradiţionale nu pot fi aplicate, datorită performanţelor lor slabe, pot avea succes prin utilizarea sistemelor de extracţie cu două faze apoase.

III.4-4.1
FORMAREA SISTEMELOR DE EXTRACŢIE CU DOUĂ FAZE APOASE PE BAZĂ DE POLIETILENGLICOOL (PEG)

În aceste sisteme, cele două faze apoase sunt create dintr-o singură fază omogenă, prin adăugarea unuia sau a mai multor componenţi, iar separarea fazelor apare atunci când între componenţii amestecului există o incompatibilitate structurală. Prin amestecarea unei soluţii apoase de PEG cu o soluţie apoasă de polimer organic hidrofil sau de sare anorganică [*tabelul III.11*], separă două faze nemiscibile, de natură apoasă [*figura III.22*]:

• faza superioară – bogată în PEG (sau alt polimer utilizat), care se comportă similar cu faza organică din sistemele de extracţie tradiţionale;

• faza inferioară – cu un conţinut ridicat în sarea anorganică sau polimerul organic hidrofil folosit. Aceşti compuşi se numesc *componenţi generatori de fază*.

În funcţie de proprietăţile solutului (analitului) şi de condiţiile de lucru, acesta se poate repartiza cantitativ în una din fazele sistemului de extracţie, permiţând astfel realizarea procesului de extracţie.

Tabelul III. 11. Exemple de săruri anorganice şi polimeri organici hidrofili, utilizaţi la obţinerea sistemelor cu două faze apoase.

A. Săruri anorganice			
cu anioni monovalenţi	cu anioni divalenţi	cu anioni trivalenţi	cu anioni tetravalenţi
NaOH KOH RbOH NaF Formiat de sodiu	Na_2CO_3 $MgSO_4$ K_2CO_3 Na_2(sucinat) Na_2SO_4 Na_2(maleat) $(NH_4)_2CO_3$ Na_2(tartrat) $(NH_4)_2SO_4$	Na_3PO_4 K_3PO_4 Na_3(citrat)	Na_4SiO_4 Na_4(D2EHPA)
B. Polimeri organici hidrofili			
Alcool poli (vinilic) Poli (vinil – piralidonă) Dextran Ficoll			

D_2EHPA – acid di-2-etilenhexil fosforic.

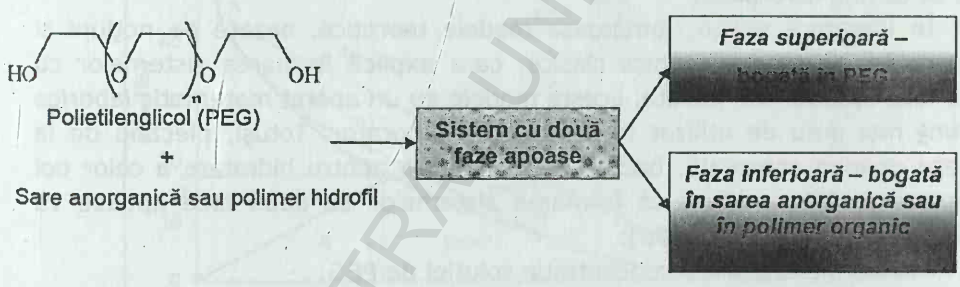


Figura III. 22. Schema generală a unui sistem de extracţie cu două faze apoase pe bază de polietilenglicool (PEG) [*L. Bulagriu, 2006*].

Sistemele cu două faze apoase formate din PEG şi un polimer organic hidrofil (dextran) au fost iniţial utilizate în procesele de separare a proteinelor, dar studiile ulterioare au arătat că aceste sisteme au un timp de viaţă relativ scurt (cel mult o lună), iar eficienţa lor este comparabilă cu celor obţinute prin utilizarea sărurilor anorganice. Din acest motiv, pentru obţinerea sistemelor de extracţie cu două faze apoase se preferă utilizarea sărurilor anorganice (care sunt mai ieftine decât polimerii organici hidrofili).

Deşi incomplet elucidat până în prezent, mecanismul de formare şi separare a fazelor în sistemele cu două faze apoase PEG - sare anorganică pare să aibă la bază competiţia dintre polimer şi sarea anorganică pentru hidratare, competiţie care determină o creştere a deshidratării lanţurilor polimere, ceea ce, în ultimă instanţă, favorizează separarea fazelor. Deoarece în sistemele ABS componentul principal este apa (70-80 %), se poate spune că o primă condiţie pentru obţinerea sistemelor cu două faze apoase o

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY CENTRAL

reprezintă afinitatea mare pentru apă a componenţilor formatori de fază. În cazul PEG-ului, unităţile de etilenoxid sunt puternic hidratate cu 2-3 molecule de apă / unitate, ceea ce explică solubilitatea mare a acestuia în apă. Pe de altă parte, speciile ionice ale sării anorganice prezente în soluţie sunt şi ele hidratate, gradul lor de hidratare depinzând în principal de natura şi concentraţia acestora.

Ca urmare, atunci când cele două soluţii apoase (cea de PEG şi cea de sare anorganică) sunt puse în contact, ionii sării anorganice tind să se hidrateze, ordonând în jurul lor cât mai multe molecule de apă, ceea ce determină deshidratarea lanţurilor de polimer şi formarea celor două faze.

Formarea sistemelor cu două faze apoase implică clar excluderea mutuală dintre PEG şi sarea anorganică, precum şi afinităţile lor mari pentru apă. Este posibil chiar ca în sistemul omogen ionii anorganici să fie excluşi din regiunea aproape de suprafaţa soluţiei de polimer. Cu creşterea concentraţiei polimerului sau a sării anorganice, aria de excluziune creşte, astfel că sistemul poate atinge starea unde, din considerente entropice, formarea celor două faze să devină favorabilă.

În literatură există numeroase modele teoretice, bazate pe noţiuni şi interpretări ale termodimanicii clasice, care explică formarea sistemelor cu două faze apoase. Din păcate, aceste modele au un aparat matematic laborios şi sunt mai greu de utilizat în practica de laborator. Totuşi, plecând de la ipoteza unanim acceptată, bazată pe competiţia pentru hidratare a celor doi componenţi, este evident că formarea sistemelor cu două faze apoase va depinde de [*L. Bulgariu, 2006*]:

- masa moleculară şi concentraţia soluţiei de PEG;
- tipul sării anorganice (atât natura cationului, cât şi a anionului) şi concentraţia soluţiei acesteia;
- factori indirecţi (pH, temperatură, prezenţa în sistem a unor săruri neutre sau încărcate electric etc.), care pot determina o modificare a comportării componenţilor formatori de fază în sistem.

Dacă în cazul PEG-ului, datorită solubilităţii lui ridicate în apă, creşterea concentraţiei acestuia nu afectează semnificativ echilibrele ce au loc în procesele de extracţie, în cazul sării anorganice acest lucru poate genera unele procese secundare (de exemplu: solubilitatea sării anorganice să nu permită creşterea concentraţiei peste o anumită valoare; modificarea echilibrelor de extracţie datorită efectului salin etc.). În consecinţă, alegerea corespunzătoare a componenţilor formatori de fază (PEG şi sare anorganică), cât şi a concentraţiilor optime ale acestora asigură formarea unui sistem stabil cu două faze apoase, cu caracteristici rezonabile de separare a fazelor (timp redus de separare a fazelor, interfaţă net distinctă etc.), care pot fi utilizate în procesele de extracţie.

III.4-4.2
DIAGRAMA DE FAZĂ A SISTEMELOR APOASE BIFAZICE

Diagramele de fază sunt cel mai simplu mod ce poate fi utilizat pentru interpretarea comportării unui sistem cu două faze apoase. Aceste diagrame oferă informaţii despre cantităţile relative ale componenţilor formatori de fază necesare pentru a menţine cele două faze apoase, precum şi despre rapoartele relative ale fiecărui component în fiecare fază. Diagramele de fază se obţin reprezentând grafic concentraţia de PEG, respectiv de sare anorganică, exprimată în procente gravimetrice (w %) din fiecare fază. Diagramele de fază sunt caracteristice fiecărui sistem în parte, iar alura ei depinde de tipul şi concentraţia formatorilor de fază [*figura III.23*].

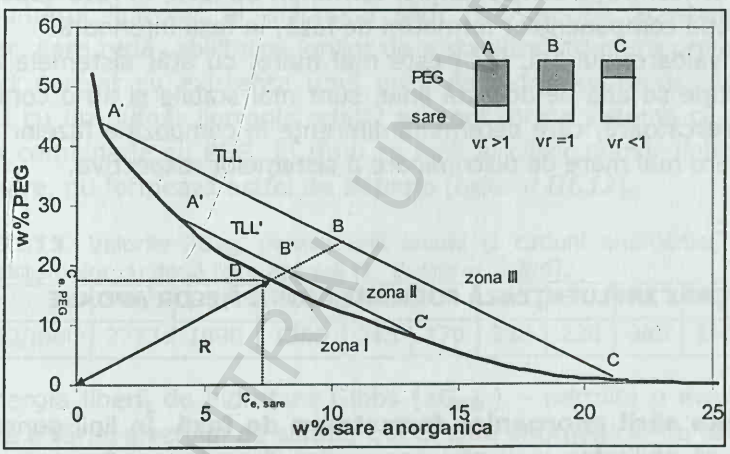


Figura III.23. Reprezentarea generală a unei diagrame de faza (vr = raportul volumelor celor două faze) [*L. Tofan et al., 2007*].

Sistemele a căror compoziţie este situată în zona I sunt monofazice şi deci omogene; în zona II sistemele sunt bifazice, iar cele două faze lichide nemiscibile se află în echilibru; sistemele a căror compoziţie se găseşte în zona III sunt trifazice. În această ultimă zonă sistemul este saturat în sare, iar compoziţia fiecărei faze lichide rămâne constantă. În punctul A de pe curbă, sistemul cu două faze apoase este format în principal din faza bogată în PEG, pe când în punctul C faza bogată în sare are un volum mai mare.

Din punct de vedere practic, pot fi utilizate în procesele de extracţie numai acele sisteme a căror compoziţie este situată în zona II şi în jurul punctului B, formate din două faze nemiscibile cu volume aproximativ egale.

Pentru interpretarea diagramelor de fază se utilizează următoarele caracteristici [*L. Bulgariu, 2006*]:

• Distanţa minimă de echilibru (R) – oferă informaţii despre eficienţa componenţilor formatori de fază din sistem la formarea şi separarea celor două faze:

$$R = \sqrt{c_{e,PEG}{}^2 + c_{e,sare}{}^2} \qquad \text{(III.122)}$$

în care: $c_{e,PEG}$; $c_{e,\ sare}$ – concentraţia minimă de PEG, respectiv de sare anorganică, necesară pentru apariţia celor două faze.

Cu cât valoarea lui R este mai mică, cu atât formarea celor două faze apoase necesită concentraţii mai mici de PEG şi sare anorganică.

• Lungimea liniei drepte (TLL) – este lungimea dreptei ce uneşte punctele A şi C de pe diagrama de fază; se calculează cu relaţia:

$$TLL = \sqrt{(c_{PEG}{}^s - c_{PEG}{}^i)^2 + (c_{sare}{}^s - c_{sare}{}^i)^2} \qquad \text{(III.123)}$$

în care: c^s – concentraţia componenţilor formatori de fază, în faza superioară; c^i – concentraţia componenţilor formatori de fază, în faza inferioară.

Cu cât valoarea lui TLL (AC) este mai mare, cu atât sistemele ABS, a căror compoziţie se află pe această linie, sunt mai stabile şi au o compoziţie divergentă crescătoare, care determină diferenţe în compoziţia fazelor şi care denotă o putere mai mare de discriminare a sistemelor respective.

III.4-4.3. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ FORMAREA SISTEMELOR APOASE BIFAZICE

Influenţa sării anorganice formatoare de fază. În linii generale se poate spune că abilitatea unei sări anorganice de a forma, în contact cu o soluţie de PEG, sisteme cu două faze apoase, depinde de tăria efectului de salting-out al sării şi de concentraţia acesteia din sistem. Efectul de salting-out al unei sări anorganice este direct determinat de capacitatea acesteia de a lega moleculele de apă din sistem, ceea ce duce la scăderea concentraţiei moleculelor de apă libere şi permite separarea fazelor. Deoarece în aceste sisteme, sarea anorganică se află sub formă de specii ionice hidratate, iar gradul de hidratare al sării determină tăria efectului ei de salting-out, evaluarea acestuia se poate face utilizând următoarele corelaţii:

• Valenţa ionilor componenţi – cu cât valenţa anionului sării este mai mare, cu atât efectul de salting-out exercitat este mai mare şi deci concentraţia minimă necesară pentru formarea celor două faze este mai mică. Astfel, eficienţa anionului sării anorganice la formarea sistemelor cu două faze apoase respectă ordinea:

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$PO_4^{3-} > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > HO^-$$

Interesant este faptul că această corelaţie directă între valenţa ionilor şi tăria efectului de salting-out nu se respectă şi în cazul cationilor. Studiile experimentale au arătat că ionul de Na^+ este mult mai eficient decât Mg^{2+} sau NH_4^+ la formarea sistemelor cu două faze apoase. Acest lucru poate fi explicat dacă se admite că ionii metalici, mai ales cei multivalenţi, pot interacţiona cu oxigenul eteric din PEG şi induc astfel mai degrabă un efect de salting-in, decât de salting-out, asupra PEG [*L. Bulgariu, 2006*].

Tabelul III.12. Valorile numărului liotropic pentru unii anioni anorganici.

Ion	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	F^-	HO^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	I^-	SCN^-
Nr. liotropic	2,0	3,2	4,8	5,8	10,0	11,3	11,6	12,5	13,3
Formare ABS	da	da	da	da	nu	nu	-	nu	nu

• Numărul liotropic al anionului sării (sau poziţia acestuia în seria Hofmeister, care redă „abilitatea ionilor de a stabiliza structura proteinelor") – este direct corelat cu existenţa unui grad de hidratare redus. Astfel, ionii anorganici cu un număr liotropic relativ mic pot forma sisteme cu două faze apoase în combinaţie cu PEG, în timp ce ionii al căror număr liotropic are o valoare mare, nu formează astfel de sisteme [*tabelul III.12*].

Tabelul III.13. Valorile ΔG_{hidr} pentru unii anioni şi cationi anorganici, utilizaţi la obţinerea sistemelor cu două faze apoase [*L. Bulgariu, 2006*].

Ion	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HO^-	Cl^-	Br^-	I^-	Na^+	Mg^{2+}	NH_4^+
$-\Delta G_{hidr}$, kJ/mol	2773	1090	1300	345	270	250	220	385	1830	285

• Energia liberă de hidratare Gibbs ($\Delta G_{hidr.}$) – permite o evaluare mult mai exactă a tăriei efectului de salting-out al sării anorganice. Cu cât valoarea energiei de hidratare a sării anorganice este mai mare şi negativă, cu atât efectul de salting-out exercitat asupra PEG este mai mare [*tabelul III.13*].

Tabelul III.14. Valorile mărimilor caracteristice ale diagramelor de fază, pentru unele sisteme cu două faze apoase PEG - sare anorganică [*L. Bulgariu, 2006*].

Sare anorganică	$\Delta G^0_{hidr.}$; kJ/mol	$C_{sare,\ e}$, W %	R	Stabilitatea sistemului	TLL
$MgSO_4$	- 3085	6,40	11,2071	1,3863	30,1060
Na_2SO_4	- 1945	7,10	16,0638	0,6671	18,0315
$(NH_4)_2SO_4$	- 1715	8,90	17,9673	0,9013	-
$NaNO_3$	- 675	32,24	36,2196	0,1351	-

Se poate observa că separarea fazelor este puternic promovată de anionii care au valori ale energiilor Gibbs de hidratatre mari şi negative (au o densitate mare de sarcină), care determină o „ordonare" a moleculelor de apă, ceea ce creează o incompatibilitate între cele două faze. Efectul cationilor

asupra formării şi separării fazelor este, în general, mult mai mic decât al anionilor. Valorile mărimilor caracteristice ale diagramelor de fază [*tabelul III.14*] arată că, cu cât hidratarea ionului anorganic formator de fază este mai puternică, cu atât concentraţia sării anorganice necesară pentru formarea sistemelor cu două faze apoase este mai mică.

Influenţa masei moleculare a polietilenglicolului (PEG). Din punct de vedere al comportării lor, soluţiile de polimer (utilizate la formarea sistemelor apoase bifazice) pot fi tratate în două cazuri limită:

• Soluţii diluate de polimer – aici moleculele de polimer sunt separate între ele de mai multe straturi de solvent şi între acestea nu se exercită interacţiuni sau repulsii sterice (sau acestea pot fi neglijate). În astfel de soluţii, lanţurile polimere sunt hidratate şi accesibile, ceea ce le conferă o oarecare mobilitate.

• Soluţii concentrate de polimer – când volumul ocupat de moleculele individuale de polimer încep să se suprapună, iar lanţurile polimerice încep să se atingă. În astfel de soluţii interacţiunile dintre lanţurile polimerice sunt mult mai mari, apare o „coagulare" a macromoleculelor, ceea ce duce la o scădere a gradului acestora de hidratate şi sistemul poate colapsa.

Pentru obţinerea sistemelor cu două faze apoase, soluţiile de PEG utilizate trebuie să fie situate în domeniul soluţiilor diluate, unde moleculele de polimer sunt hidratate şi accesibile, iar interacţiunile dintre lanţuri pot fi neglijate. În *figura III.24* este redată curba teoretică concentraţie – masă moleculară pentru PEG, din care se poate estima concentraţia maximă în polimer, pentru o masă moleculară dată, pentru care soluţia obţinută se situează în domeniul soluţiilor diluate.

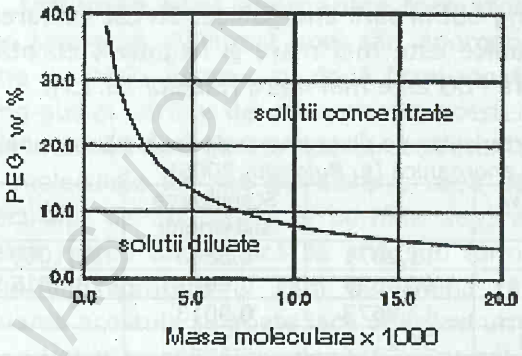


Figura III.24. Curba teoretică concentraţie – masă moleculară pentru PEG, la presiune atmosferică şi temperatura camerei [*L. Bulgariu, 2006*].

Din *figura III.24* se poate observa că, pentru obţinerea sistemelor cu două faze apoase, PEG-ul utilizat trebuie să aibă o masă moleculară medie de cel puţin 600. La valori mai mici ale masei moleculare medii, obţinerea sistemelor cu două faze apoase necesită concentraţii de polimer infinit de

mari. Pe de altă parte, cu cât masa moleculară a PEG-ului este mai mare, cu atât concentraţia soluţiei de polimer necesară pentru obţinerea celor două faze apoase este mai mică, dependenţă ce poate fi uşor observată din diagramele de fază [*figura III.25*].

Dar creşterea masei moleculare polimerului duce la scăderea domeniului de concentraţii în care soluţia de polimer poate fi considerată diluată şi prin urmare aplicabilitatea analitică a sistemului scade. Din această cauză, pentru obţinerea sistemelor cu două faze apoase, ce sunt folosite ulterior pentru extracţie, masa moleculară medie a polimerului nu trebuie să fie mai mare de 8000 [*L. Bulgariu, 2006*].

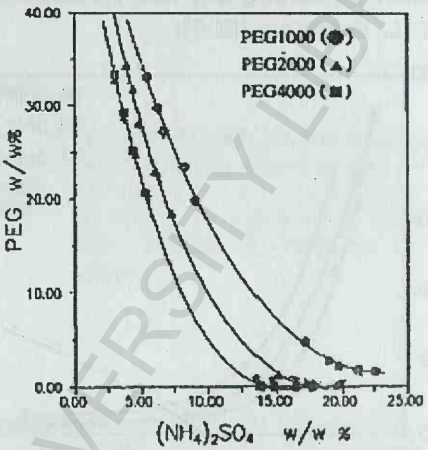


Figura III.25. Influenţa masei moleculare a PEG asupra formării sistemelor ABS [*L. Bulgariu, 2006*].

Influenţa temperaturii. În general, creşterea temperaturii determină o scădere a miscibilităţii între faza de polimer şi cea de sare şi, prin urmare, se observă o deplasare a curbelor din diagramele de fază spre origine [*figura III.26*]. Practic s-a observat că creşterea temperaturii îmbunătăţeşte dispersia fazelor şi accelerează separarea lor după ce agitarea a fost oprită. Astfel, cu cât temperatura de lucru este mai mare, cu atât timpul necesar separării celor două faze este mai mic.

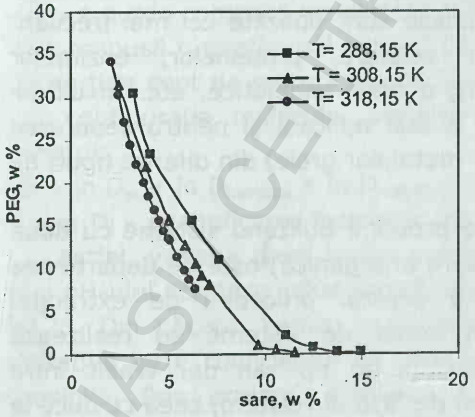


Figura III.26. Influenţa temperaturii asupra formării sistemului cu două faze apoase: PEG 6000 – K_2HPO_4 [*L. Bulgariu, 2006*].

Influenţa pH-ului. Din păcate, în literatură există un număr redus de astfel de studii, majoritatea fiind alocate sistemelor cu două faze apoase PEG – fosfat. În aceste sisteme, se poate observa că deplasarea pH-ului spre valori mai mari (mediu bazic) duce la o deplasare a curbei, din diagrama de fază, spre concentraţii mai mici de PEG şi sare anorganică, ceea ce determină domeniul de existenţă a sistemelor cu două faze apoase [*figura III.27*].

IONIAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul sistemului considerat, deplasarea pH-ului spre valori mai bazice face ca forma predominantă în sistem să fie HPO_4^{2-} care exercită asupra PEG un efect de salting-out mai puternic decât ionul $H_2PO_4^-$, datorită sarcinii mai mari [*L. Bulgariu, 2006*].

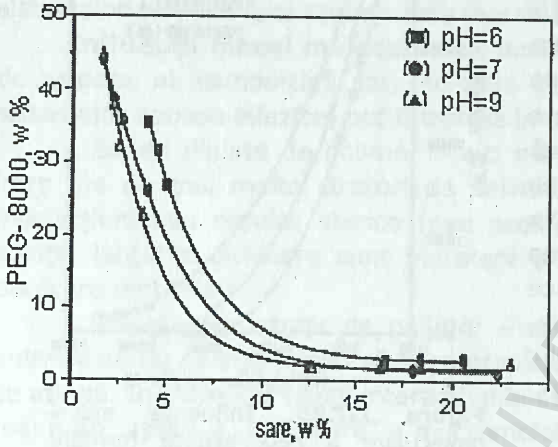


Figura III.27. Influenţa pH-ului asupra formării celor două faze apoase, în sistemul PEG 8000 – K_2HPO_4 [*L. Bulgariu, 2006*].

III.4-4.4.
APLICAŢII ALE SISTEMELOR DE EXTRACŢIE CU DOUĂ FAZE APOASE

Extracţia biomoleculelor şi compuşilor organici. Datorită naturii lor predominant apoase, care implică existenţa unui mediu de extracţie nedenaturant, sistemele cu două faze apoase sunt utilizate cel mai frecvent pentru separarea celulelor, organelor celulare, proteinelor, enzimelor intracelulare (după distrugerea biomasei), a unor antibiotice, etc. În ultimii ani extracţia în sisteme apoase bifazice a fost aplicată şi pentru separarea compuşilor anorganici (în special a ionilor metalelor grele) din diferite tipuri de materiale geologice.

Extracţia selectivă a moleculelor de proteine utilizând sisteme cu două faze apoase PEG – polimer hidrofil (sau sare anorganică) este de departe cea mai importantă transpunere practică a acestui procedeu de extracţie. Extracţia proteinelor [*figura III.28*] în astfel de sisteme se realizează predominant prin stabilirea unor interacţiuni de tip van der Waals între molecula proteică şi componenţii formatori de fază din sistem, ceea ce duce la creşterea solubilităţii acestor molecule într-o anumită fază. Deoarece un rol important în solubilizarea proteinelor îl are hidrofobicitatea polimerului component formator de fază, eficienţa extracţiei proteinelor va fi semnificativ influenţată de tipul şi masa moleculară a acestuia. Astfel, în sistemele cu două faze apoase PEG / sare anorganică (sau dextran) se poate obţine o

concentraţie mai mare a proteinei în faza bogată în PEG dacă masa moleculară a acestuia este mică, sau o concentraţie mai mare în faza bogată în sare [*L. Tofan et al., 2006*].

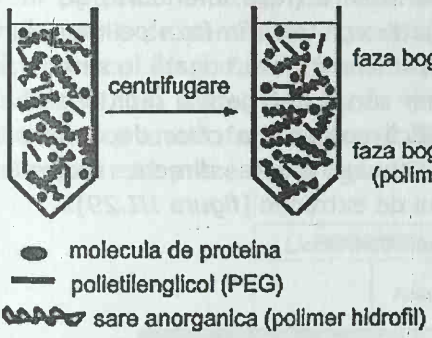


Figura III.28. Reprezentarea simplificată a mecanismului de extracţie a moleculelor proteice în sisteme cu două faze apoase [*L. Tofan et al., 2006*]

Distribuţia proteinelor între cele două faze apoase ale sistemului de extracţie este descrisă cu ajutorul coeficientului de distribuţie (D), definit în acest caz de relaţia:

$$D = \frac{C_{faza\text{-}superioara}}{C_{faza\text{-}inferioara}} \qquad \text{(III.124)}$$

în care: $C_{faza\text{-}superioara}$; $C_{faza\text{-}inferioara}$ - concentraţiile proteinei în cele două faze.

Pentru un sistem de extracţie cu două faza apoase dat, valoarea coeficientului de distribuţie depinde doar de concentraţia iniţială a proteinei. Pentru a putea compara rezultatele obţinute în diferite condiţii experimentale, a fost propusă o relaţie mai extinsă de calcul a coeficientului de distribuţie, în care se ţine cont de sarcina electrică, proprietăţile superficiale ale celor două faze, configuraţia moleculei proteice şi natura interacţiunilor acesteia cu solventul:

$$\ln D = \ln D_{el} + \ln D_{hidrofob} + \ln D_{hidrofil} + \ln D_{conformaţie} + \ln D_{interacţiune} \qquad \text{(III.125)}$$

în care: D_i – cuantificarea factorilor consideraţi.

Astfel, variaţia tăriei ionice a soluţiilor componenţilor formatori de fază sau a pH-ului acestora influenţează predominant primii trei termeni din relaţia III.125. Din păcate, pentru majoritatea sistemelor, stabilirea unei corelaţii cantitative între coeficientul de distribuţie şi factorii menţionaţi este practic imposibilă. Prin urmare, stabilirea condiţiilor optime de obţinere a unui randament maxim de extracţie se face prin încercări experimentale.

Un alt factor care influenţează extracţia proteinelor în sisteme cu două faze apoase este tăria ionică a fazelor sistemului de extracţie. În timpul extracţiei, de o parte şi de cealaltă a interfeţei de separare apare un potenţial electric, ca urmare a migrării ionilor din fazele apoase. Apariţia acestui

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

potenţial de interfaţă este un fenomen general, iar existenţa lui este considerată decisivă în repartiţia macromoleculelor încărcate electric, cum sunt proteinele şi acizii nucleici. Astfel, potenţialul electric al faze bogate în PEG este mai mare decât cel al fazei bogate în sare (faza inferioară) şi, în consecinţă, moleculele proteice încărcate negativ vor trece în faza polimerică (bogată în PEG), iar cele încărcate pozitiv vor rămâne în faza bogată în sare.

Adăugarea în sistemul de extracţie a unor săruri anorganice „adiţionale" (de exemplu: KSCN, KCl, K_2SO_4, etc.) modifică compoziţia celor două faze apoase (datorită modificării tăriei ionice) şi au efecte directe asupra solubilităţii proteinelor şi asupra randamentului de extracţie [*figura III.29*].

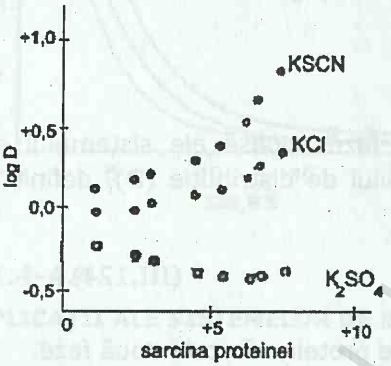


Figura III.29. Efectul prezenţei sărurilor anorganice „adiţionale" asupra repartiţiei proteinelor în sistemul cu două faze apoase PEG (8000) – K_2HPO_4 [*L. Bulgariu, 2006*].

Dacă în sistemul de extracţie se adaugă săruri anorganice ai căror anioni au o energie Gibbs de hidratare mică şi negativă (cum sunt ionii Cl^- sau SCN^-), aceştia trec cantitativ în faza bogată în PEG şi permit extracţia mult mai eficientă a moleculelor proteice încărcate pozitiv. În cazul în care ionii sării anoranice „adiţionale" au o energie Gibbs de hidratare mare şi negativă (cazul ionilor sulfat), eficienţa extracţiei scade odată cu creşterea numărului de sarcini pozitive din molecula proteinei. Cu ajutorul acestui efect este posibilă atingerea unor selectivităţi ridicate în procesele de separare a proteinelor şi enzimelor din amestec [*L. Tofan et al., 2006*].

Concentraţia iniţială a proteinelor nu are nici un efect asupra randamentului de extracţie, în domeniul concentraţiilor mici ale acestora (mai mici de 1g/L). Creşterea concentraţiei proteinelor peste această limită duce la apariţia unor abateri de la comportarea ideală, datorită interacţiunilor puternice dintre molecule. Atunci când valoarea concentraţiei proteinelor este apropiată de limita de solubilitate, la interfaţa de separare dintre cele două faze apare un precipitat, iar extracţia nu mai are loc conform prognozelor.

Valoarea pH-ului controlează disocierea grupelor funcţionale ale proteinelor şi, deci, implicit va influenţa şi distribuţia acestor molecule între cele două faze. Astfel, în cazul sistemelor cu două faze apoase ai căror ioni

componenţi formatori de fază nu sunt influenţaţi de variaţia pH-ului (cazul ionului SO_4^{2-}), coeficienţii de repartiţie pot varia, în funcţie de natura proteinelor, cu 2 – 3 ordine de mărime pentru intervale înguste de pH.

Datorită faptului că distribuţia proteinelor este influenţată de o multitudine de parametri experimentali, separarea acestora prin extracţie în sisteme cu două faze apoase este dificilă şi se realizează în 2-4 etape succesive. Un astfel de proces de separare a proteinelor prin extracţie în sisteme cu două faze apoase, dintr-un amestec rezultat prin distrugerea celulelor, este prezentat în *figura III.30*.

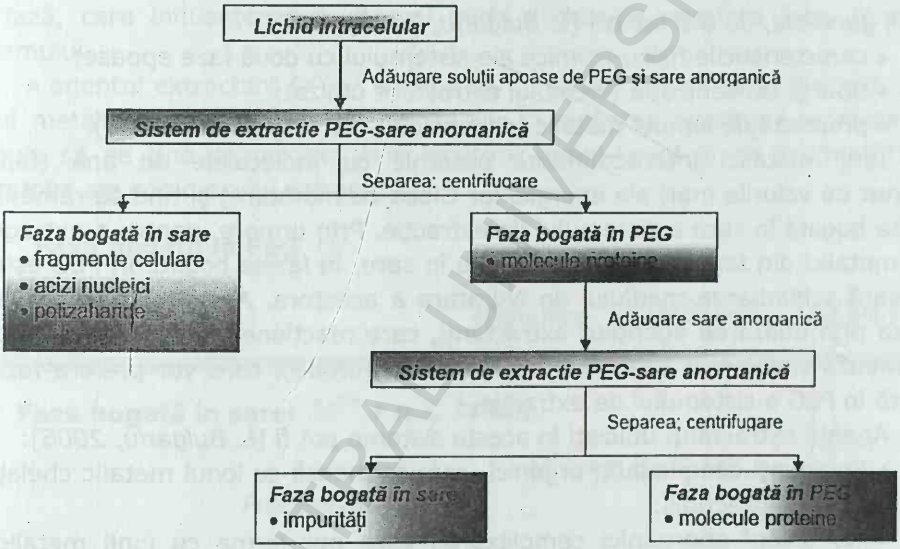


Figura III.30. Schema generala a unui proces de extracţie în două etape a proteinelor în sisteme cu două faze apoase [*L. Tofan et al., 2007*].

Componenţii secundari din lichidul intracelular (proteine, acizi nucleici, polizaharide) se pot găsi în faza bogată în sare (dacă sunt hidrofili) sau în faza bogată în PEG (dacă au caracter hidrofob). Dacă, după prima etapă de extracţie în faza bogată în PEG, componenţii secundari trec într-o cantitate însemnată, atunci această fază se supune din nou extracţiei, adăugându-se din nou o soluţie apoasă de sare anorganică. Numeroase enzime, provenite din diverse surse biologice, pot fi cu succes extrase prin acest procedeu prezentat în *figura III.30*, extracţia cantitativă a acestor biomolecule fiind direct dependentă de natura sistemului cu două faze apoase utilizat.

Parametrii experimentali care influenţează extracţia moleculelor proteice pot fi selectaţi astfel încât să se atingă selectivităţi ridicate, în unele cazuri valorile factorului de separare fiind mai mari de 4000.

Extracţia ionilor metalici. Spre deosebire de sistemele de extracţie tradiţionale, unde repartiţia ionilor metalici are loc între două faze nemiscibile, una apoasă şi una organică, în cazul sistemelor cu două faze apoase, repartiţia se realizează între două faze apoase, ceea ce face ca efectul datorat deshidratării acestora să fie mult diminuat. Astfel, trecerea ionilor metalici în faza bogată în PEG necesită doar o reorganizare subtilă a sferei de hidratare şi nu o deshidratare aproape completă, cum este cazul sistemelor tradiţionale. Din această cauză, majoritatea proceselor de extracţie în sisteme cu două faze apoase se realizează în condiţii experimentale moderate.

Extracţia ionilor metalici în sisteme cu două faze apoase este controlată, în linii generale, de trei factori [*L. Bulgariu, 2006*]:

- caracteristicile fizico-chimice ale sistemului cu două faze apoase;
- tipul şi concentraţia agentului extractant utilizat;
- proprietăţile ionului metalic (dimensiune, sarcină electrică etc.).

Ionii metalici interacţionează puternic cu moleculele de apă (fapt susţinut de valorile mari ale energiei lor Gibbs de hidratare) şi tind să rămână în faza bogată în sare a sistemului de extracţie. Prin urmare, pentru a extrage ionii metalici din fazele ordonate, bogate în sare, în fazele bogate în PEG este necesară schimbarea mediului de hidratare a acestora. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea agenţilor extractanţi, care reacţionează cu ionii metalici şi fomează specii mai puţin hidratate (mai hidrofobe), care vor prefera faza bogată în PEG a sistemului de extracţie.

Agenţii extractanţi utilizaţi în aceste sisteme pot fi [*L. Bulgariu, 2006*]:

- fie agenţi complexanţi organici, care formează cu ionul metalic chelaţi stabili şi uşor extractibili;
- fie anioni anorganici complexanţi, care pot forma cu ionii metalici complecşi anionici, ce se extrag în faza bogată în PEG, printr-un mecanism similar cu cel al extracţiei perechilor ionice cu eteri sau cetone.

Există însă şi specii metalice care pot trece în faza bogată în PEG fără ajutorul extractanţilor. De exemplu: TcO_4^-, a cărui extracţie se datorează gradului avansat de covalenţă al moleculei, care face ca această specie să nu se acomodeze cu mediul ordonat din faza bogată în sare şi să treacă cantitativ în faza bogată în PEG.

În sistemele cu două faze apoase, faza bogată în sare conţine, atât ionul metalic, aflat într-o concentraţie mică, cât şi soluţia de sare anorganică formatoare de fază (a cărei concentraţie este mult mai mare). Prezenţa acesteia în sistem şi mai ales în concentraţii mari determină forma în care ionul metalic de analizat se găseşte în soluţie şi influenţează echilibrele la care acesta participă. Procesul de extracţie a unui ion metalic într-un sistem cu două faze apoase pe bază de polietilenglicool (PEG) este prezentat simplificat în *figura III.31* [*L. Bulgariu, 2006*].

Minimalizarea proceselor secundare ce au loc se poate face prin alegerea corespunzătoare a componenţilor sistemului, astfel [*L. Bulgariu, 2006*]:

• sarea anorganică formatoare de fază ($A^+ + B^-$) – să nu formeze cu ionul metalic o specie extractibilă. Din această cauză, deşi K_2HPO_4 este considerată cea mai eficientă sare anorganică pentru formarea sistemelor cu două faze apoase şi a fost utilizată cu succes în separarea proteinelor, utilizarea ei în cazul separării ionilor metalici nu este recomandată. Aceasta deoarece K_2HPO_4 formează cu majoritatea ionilor metalici tranziţionali fosfaţi puţin hidrataţi (greu solubili), ce pot trece în faza bogată în PEG. Astfel, pentru extracţia ionilor metalici se preferă utilizarea sulfaţilor, ca sare anorganică formatoare de fază, care influenţează mult mai puţin distribuţia acestora între fazele sistemului.

• agentul extractant (X^-) – trebuie să fie solubil în apă şi să formeze cu ionul metalic de analizat complecşi stabili. În alegerea agentului extractant trebuie să se ţină seama de tăria legăturii metal-ligant şi de proprietăţile hidrofobe ale complexului extractibil.

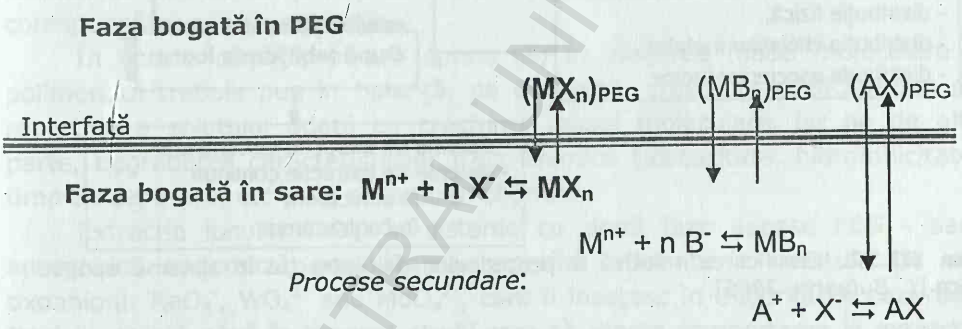


Figura III.31. Reprezentarea schematică a procesului de extracţie în sisteme cu două faze apoase. M^{n+} - ionul metalic supus extracţiei; X^- - agentul extractant; A^+, B^- - cationul, anionul sării anorganice formatoare de fază [*L. Bulgariu, 2006*].

Sisteme de extracţie fără agenţi extractanţi. Un exemplu elocvent îl reprezintă ionul pertechnetic (TcO_4^-) care se repartizează aproape cantitativ în faza bogată în PEG, a unui sistem cu două faze apoase PEG-sare anorganică, în absenţa unui agent extractant. Repartiţia ionului TcO_4^- în sisteme cu două faze apoase este datorată naturii lui hidrofobe pronunţate (grad avansat de covalenţă) şi energiei Gibbs de hidratare relativ mici (ΔG_{hidr} = -251 kJ/mol). Astfel, cu cât incompatibilitatea dintre cele două faze ale sistemului creşte, cu atât afinitatea acestuia pentru o anumită fază creşte. În lipsa unui agent extractant, care să modifice „proprietăţile de hidratare" ale acestui anion, alegerea adevată a componenţilor formatori de fază (PEG şi sare anorganică) reprezintă factorul cheie în succesul obţinerii repartiţiei dorite.

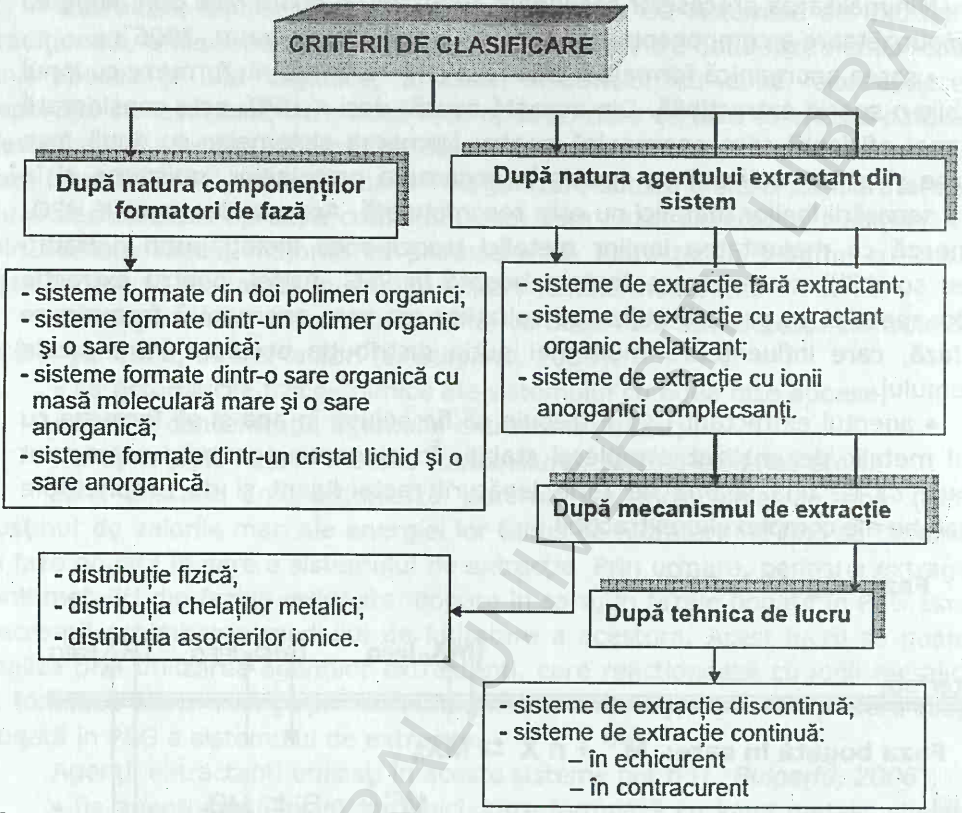


Figura III.32. Clasificarea relativă a procedeelor de extracţie în sisteme apoase bifazice [*L. Bulgariu, 2006*].

În aceste cazuri, creşterea eficienţei extracţiei se poate face prin:

• Alegerea unei sări anorganice care să exercite un efect de salting-out puternic asupra PEG-ului. Astfel, sulfaţii par să fie una dintre alegerile optime, datorită solubilităţii lor mari în apă şi abilităţii excelente de salting-out asupra PEG, care permit formarea unor faze bogate în PEG cu un mediu de hidratare compatibil cu cel al ionului TcO_4^- [*tabelul III.15*].

Tabelul III.15. Influenţa sării anorganice formatoare de fază asupra distribuţiei ionului TcO_4^- în sistemul PEG (2000) – sare anorganică [*L. Bulgariu, 2006*].

	Na^+			SO_4^{2-}		
Ion anorganic	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Cs^+
ΔG_{hidr}, kJ/mol	-1145	-1300	-1120	-385	-285	-245
$D(TcO_4^-)$	13,5964	12,0035	8,5294	13,5964	9,6491	8,0701

• Alegerea corespunzătoare a masei moleculare a PEG – incompatibilitatea dintre cele două faze ale sistemului este puternic

BCU ALBA IULIA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

influenţată de masa moleculară a PEG. Astfel, este de aşteptat ca o creştere a masei moleculare a PEG-ului să ducă la creşterea valorii coeficientului de distribuţie al TcO_4^- [*tabelul III.16*].

Tabelul III.16. Valorile $D(TcO_4^-)$ în sistemele cu două faze apoase polimer (40 %) – $(NH_4)_2SO_4$ 2,05 M, pentru diferite mase moleculare [*L. Bulgariu, 2006*].

$M_{polimer}$	PEG 2000	PEG 3400	PEG 12000	PPG 2000
$D(TcO_4^-)$	13,3333	18,0023	20,0023	0,0514

PEG –polietilenglicol, PPG-polipropilenglicol

În practică există o limitare în alegerea masei moleculare a polimerului pentru astfel de sisteme, care este determinată de creşterea vertiginoasă a vâscozităţii fazei bogate în PEG, odată cu creşterea acesteia. Mai mult, dacă polimerul utilizat este „prea" hidrofob, acesta se deshidratează puternic (cantitatea de apă exclusă din faza bogată în PEG a sistemului este mare), iar ionul TcO_4^- este practic exclus, ceea ce face ca extracţia să nu aibe loc. Este cazul PPG-2000, care datorită hidofobicităţii sale mari face ca faza bogată în polimer să aibe un conţinut prea mic de apă, pentru a asigura TcO_4^- un mediu corespunzător pentru extracţie.

În aceste condiţii, putem spune că, în alegerea masei moleculare a polimerului trebuie pus în balanţă, pe deoparte, creşterea coeficientului de repartiţie a solutului odată cu creşterea masei moleculare, iar pe de altă parte, degradarea caracteristicilor fizico-chimice (viscozitate, hidrofobicitate, timp de separare, etc.) ale sistemului obţinut.

Extracţia ionului TcO_4^- în sisteme cu două faze apoase PEG - sare anorganică sugerează posibilitatea separării eficiente a acestuia de alţi oxoanioni: ReO_4^-, WO_4^{2-} sau MoO_4^{2-}, care îl însoţesc în majoritatea cazurilor. Deşi nu există până în prezent studii care să ateste comportarea la extracţia acestor ultimi oxoanioni, estimările făcute, pe baza valorii energiei Gibbs de hidratare, arată că ReO_4^- (ΔG_{hidr} = -338 kJ/mol) s-ar repartiza într-o proporţie mult mai mică decât TcO_4^-, în timp ce WO_4^{2-} şi MoO_4^{2-} ar prefera faza bogată în sare a sistemului de extracţie cu două faze apoase.

Sisteme de extracţie cu agenţi chelatizanţi organici. Extracţia cu agenţi chelatizanţi organici, în sisteme cu două faze apoase, este utilizată în cazul separării ionior metalici puternic hidrataţi (ionii metalici duri). Astfel de ioni (exemplu: ionii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, ionii lantanidelor şi unii ioni ai metalelor tranziţionale) interacţionează puternic cu moleculele de apă din soluţie şi, prin urmare, ei rămân predominant în faza bogată în sare. Utilizarea unui agent chelatizant organic în acest caz are ca scop scăderea hidratări ionului metalic, datorită formării unui chelat neionizabil, care poate fi extras cu uşurinţă în faza bogată în PEG a sistemului. Agenţii chelatizanţi organici, care pot fi utilizaţi în aceste sisteme, trebuie să

îndeplinească următoarele condiţii: (**i**) să fie solubili în apă; (**ii**) să se repartizeze cantitativ în faza bogată în PEG a sistemului; (**iii**) să formeze cu ionul metalic de analizat un chelat neionizabil şi cu un grad redus de hidratare. Aceste cerinţe reduc drastic numărul agenţilor chelatizanţi organici care pot fi aplicaţi în practică.

În cazul extracţiei chelaţilor metalici se consideră ionul metalic, M^{n+}, prezent în faza bogată în sare, care formează cu agentul extractant, HL, (repartizat cantitativ în faza bogată în PEG), un chelat neutru ML_n, extractibil. În acest caz, formarea speciilor intermediare încărcate: $ML^{(n-1)+}$, ... ML_{n-1}^{+}, care pot diminua eficienţa extracţiei, este puţin probabilă şi poate fi redusă prin alegerea corespunzătoare a condiţiilor experimentale. Extracţia ionului metalic M^{n+}, în sisteme cu două faze apoase, poate fi descrisă de un echilibru de forma:

$$M^{n+} + n\,(HL)_{PEG} \leftrightarrows (ML_n)_{PEG} + n\,H^+ \qquad \text{(III.126)}$$

iar echilibrele elementare ce pot fi considerate, pentru evaluarea constantei de extracţie (K_{ex}), sunt prezentate în *tabelul III.17*.

Tabelul III.17. Principalele echilibre elementare ce pot avea loc la extracţia chelaţilor metalici în sisteme cu două faze apoase [*L. Bulgariu, 2006*].

Tipul echilibrului	Reacţia de echilibru	Constanta de echilibru
Disocierea extractantului organic	$HL \leftrightarrows H^+ + L^-$	$K_a = \dfrac{[H^+]\cdot[L^-]}{[HL]}$
Repartiţia extractantului organic	$HL \leftrightarrows (HL)_{PEG}$	$D_{HL} = \dfrac{[HL]_{PEG}}{[HL]}$
Formarea chelatului în faza bogată în sare	$M^{n+} + n\,L^- \leftrightarrows ML_n$	$\beta(ML_n) = \dfrac{[ML_n]}{[M^{n+}]\cdot[L^-]^n}$
Repartiţia chelatului	$ML_n \leftrightarrows (ML_n)_{PEG}$	$D(ML_n) = \dfrac{[ML_n]_{PEG}}{[ML_n]}$

În tabel s-au notat cu indicele „PEG" speciile chimice care trec în faza bogată în PEG, iar fără indice, speciile care rămân în faza inferioară (bogată în sare).

Dacă se consideră că în faza bogată în sare a sistemului de extracţie se află doar forma M^{n+}, iar în faza bogată în PEG trece numai chelatul metalic ML_n, coeficientul de repartiţie (D) se poate scrie sub forma:

$$D = \frac{[ML_n]_{PEG}}{[M^{n+}]} = \frac{D(ML_n)}{D_{HL}^{\,n}}\,\beta(ML_n)\,K_a^{\,n}\,\frac{[HL]_{PEG}^{\,n}}{[H^+]^n} = K_{ex}\frac{[HL]_{PEG}^{n}}{[H^+]^n} \qquad \text{(III.127)}$$

Această ecuaţie exprimă dependenţa coeficientului de repartiţie de constantele echilibrelor considerate în *tabelul III.17*, de concentraţia agentului chelatizant din faza bogată în PEG şi de pH-ul fazei bogate în sare.

Tabelul III.18. Caracteristicile analitice ale extracţiei unor ioni metalici, în sisteme cu două faze apoase, în prezenţa agenţilor chelatizanţi organici [*L. Bulgariu, 2006*].

Agentul extractant	Sistemul ABS	Observaţii
Arsenazo III	PEG 2000-$(NH_4)_2SO_4$	Extrage ionii tetravalenţi ai actinidelor în mediu puternic acid: pH=2 (Th^{4+}> Pu^{4+} >U^{4+}), în timp ce ionii trivalenţi ai lantanidelor şi actinidelor sunt extraşi în domeniul de pH = 3,5- 4,5. Prin modificarea pH-ului sistemului de extracţie este posibilă separarea ionilor trivalenţi de cei tetravalenţi ai acestor metale.
Alizarina	PEG 2000-$(NH_4)_2SO_4$	Extrage cantitativ ionii de Th^{4+} şi Pu^{4+}, făcând posibilă separarea acestora de UO_2^{2+} şi Am^{3+}, care în aceste condiţii rămân în faza bogată în sare.
	PEG 2000-M_2CO_3	Prezintă o afinitate mare pentru ionii actinidelor în funcţie de natura sării anorganice formatoare de fază, astfel: • Na_2CO_3 – extrage eficient atât ionii trivalenţi, cât şi ionii tetravalenţi ai actinidelor • K_2CO_3 – permite separarea ionilor trivalenţi de cei tetravalenţi ai actinidelor.
Xilenol oranj	PEG 2000-$(NH_4)_2SO_4$	Pemite extracţia unor ioni tetravalenţi: Pu^{4+}, UO_2^{2+}, Th^{4+}, Am^{3+}, la concentraţii mici de extractant (10^{-3} M). Creşterea concentraţiei acestuia duce la creşterea gradului de extracţie numai pentru Am^{3+} şi UO_2^{2+}, realizându-se astfel separarea acestora.
Xilenol oranj	PEG 2000-K_2CO_3	Permite separarea actinidelor trivalente de cele tetravalente.
Albastru de metil-timol	PEG 2000-K_2CO_3	Se comportă similar cu xilenol oranj-ului, dar valorile coeficienţilor de distribuţie obţinuţi sunt mai mici.
Eterul 18-corună-6	PEG 2000-$(NH_4)_2SO_4$	Poate extrage elementele din blocul f, în ordinea: UO_2^{2+} > Pu^{4+} >Th^{4+} >> Am^{3+}. Variaţiile mari şi negative, obţinute pentru entalpia de reacţie, sugerează coordinarea directă între molecula de eter corună şi ionul metalic, iar chelaţii obţinuţi sunt de tip „sferă internă".
	PEG 2000-NaOH	Pot extrage ionii metalelor din grupele I_A şi II_A, diferenţiat (ionii metalelor din grupa II_A se extrag mai puţin), în ordinea: Cs^+> Rb^+ >Na^+ >Ba^{2+} >Sr^{2+} ≈ Ca^{2+}. Coeficienţii de distribuţie ai acestor elemente cresc considerabil la adăugarea unei sări anorganice neutre (de ex. azotat).
4-sulfonic-calix – 6-arene	PEG 2000-$(NH_4)_2SO_4$	În prezenţa acestor liganzi pot fi extraşi, în faza polimerică, o serie de ioni metalici; valorile coeficienţilor de distribuţie urmând seria: Cs^+ ≈ UO_2^{2+} > Na^+ >Ba^{2+} >Sr^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+}. În aceste sisteme de extracţie chelaţii sunt formaţi prin interacţiuni slabe, ceea ce facilitează recuperarea ionilor metalici.

Efectul pH-ului asupra valorii coeficienţilor de repartiţie a ionilor metalici are, în aceste sisteme, două conotaţii: (**i**) pe de o parte scăderea pH-ului determină creşterea repartiţiei chelatului metalic, în conformitate cu relaţia III.127; (**ii**) pe de altă parte, creşterea pH-ului duce la o scădere a concentraţiei sării anorganice formatoare de fază, în faza bogată în PEG a sistemului. De aceea în alegerea condiţiilor experimentale trebuie să se ţină cont atât de influenţa acestuia asupra extractibilităţii chelatului, cât şi de eventualele schimbări ale caracteristicilor fizico-chimice ale celor două faze.

Extractanţii organici chelatizanţi, frecvent utilizaţi în sistemele de extracţie tradiţionale, nu pot fi folosiţi la extracţia în sisteme cu două faze apoase, în principal datorită solubilităţii lor foarte reduse în soluţii apoase. Singurul studiu în acest sens prezintă extracţia Cu(II) cu o-fenantrolină, într-un sistem cu două faze apoase: PEG 3350 – $(NH_4)_2SO_4$ [244], iar valorile moderate ale coeficienţilor de distribuţie obţinuţe sunt argumentate de autori prin încercarea de a găsi condiţiile experimentale necesare repartiţiei complexului în faza bogată în PEG [*L. Bulgariu, 2006*].

Mult mai adecvaţi în astfel de sisteme s-au dovedit a fi o serie de coloranţi organici chelatizanţi (arsenazo III, xilenol oranj, alizarina etc.), precum şi unii liganzi macrociclici (eterii coronă, calixarenele), care sunt uşor solubili în apă şi care formează cu unii ioni metalici chelaţi stabili, puţin disociaţi şi extractibili [*tabelul III.18*].

Aceste sisteme şi-au găsit unele aplicaţii în procesele de extracţie a ionilor metalelor acaline şi alcalino-pământoase, lantanidelor, actinidelor şi a unor metale transuraniene [*tabelul III.18*], care în absenţa agentului complexant rămân predominant în faza bogată în sare a sistemului de extracţie (datorită hidratării puternice). În cazul ionilor metalici din grupa II_B, utilizarea unor astfel de agenţi extractanţi nu pezintă un interes deosebit.

Principalele dezavantaje, în aplicarea practică a acestor tipuri de sisteme de extracţie cu două faze apoase, sunt determinate de faptul că liganzii utilizaţi sunt foarte scumpi, iar eficienţa lor în procesele de separare este una moderată.

Sisteme de extracţie cu ioni anorganici complexanţi. O altă modalitate prin care ionii metalici pot fi transformaţi în specii extractibile, care să se repartizeze în faza bogată în PEG a sistemului de extracţie prin reducerea gradului lor de hidratare, este cu ajutorul unor ioni anorganici complexanţi. Ionii metalici „moi" (majoritatea ionilor metalelor tranziţionale, dar şi unii ioni ai lantanidelor şi actinidelor), care formează cu ionii halogenură complecşi anionici stabili (cel mai adesea de tipul MX_4^{2-}), pot fi repartizaţi din faza bogată în sare în faza bogată în PEG, cel mai probabil printr-un mecanism de asociere ionică. Ionii anorganici, cum sunt: I^-, Br^-, Cl^-, SCN^- sau CN^-, sunt uşor solubili în apă şi se repartizează cantitativ [*tabelul III.19*] în

faza bogată în PEG a sistemului de extracţie cu două faze apoase, îndeplinind astfel cele două cerinţe de bază ale utilizării lor ca agenţi extractanţi [*L. Bulgariu, 2006*].

Tabelul III.19. Valorile coeficienţilor de distribuţie a unor ioni anorganici complexanţi, în sistemul cu două faze apoase PEG (2000) – $(NH_4)_2SO_4$, la pH= 4 [*L. Bulgariu, 2006*].

Anion	I^-	Br^-	Cl^-	SCN^-	CN^-
ΔG_{hidr}, kJ/mol	-220	-250	-270	-230	-260
D	10	3,2	1,7	5,0	2,4

Eficienţa extractanţilor halogenură şi pseudo-halogenură în sistemele cu două faze apoase este direct corelată cu proprietăţile acestora. Este de aşteptat ca ionii halogenură voluminoşi şi uşor polarizabili (care au o energie Gibbs de hidratare mică) să interacţioneze puternic cu ionii metalici moi, formând complecşi anionici stabili. Astfel, se poate observa că speciile complexe anionice formate cu ionul iodură sunt cele mai puţin hidratate şi ele se repartizează cu uşurinţă în faza bogată în PEG a sistemului de extracţie. Procesul de extracţie, în aceste condiţii, va fi determinat, în principal, de stabilitatea complecşilor anionici formaţi, care trebuie să fie suficient de mare astfel încât să permită formarea acestuia în matricea sistemului cu două faze apoase şi repartiţia lui în faza bogată în PEG.

În general, valorile coeficientului de distribuţie cresc odată cu creşterea stabilităţii complexului anionic, deşi această dependenţă nu este una neapărat liniară. Această dependenţă poate fi explicată prin creşterea densităţii de sarcină a speciilor complexe MX_4^{2-} de la Cl^- la I^-, comportare ce poate fi direct corelată cu valorile energiei Gibbs de hidratare ale speciilor obţinute. Plecând de la aceste observaţii, se poate spune că mecanismul de extracţie în acest caz va depinde de [*L. Bulgariu, 2006*]:

(**i**) Formarea speciilor extractibile – cu cât specia extractibilă formată este mai stabilă (interacţiunea metal - ligand este mai puternică) şi aceasta are un grad de hidratatre mult mai redus, cu atât eficienţa extracţiei este mai mare.

(**ii**) Influenţa componenţilor formatori de fază – care au o pondere însemnată, mai ales în cazul repatiţiei speciilor ionice, ceea ce se poate traduce prin:

- sarea anorganică formatoare de fază – modifică interacţiunile efective dintre speciile extractibile ionice şi polimer, prin schimbarea structurii apei şi poate crea unele repulsii electrostatice între moleculele încărcate de solut;
- repartiţia speciilor ionice în aceste sisteme cu două faze apoase pe bază de PEG depinde de diferenţa dintre concentraţia polimerului în cele două faze, conform relaţiei:

$$\ln D = a \times \Delta w_{PEG} \qquad \text{(III.128)}$$

în care: a – constantă de proporţionalitate; Δw_{PEG} – diferenţa dintre concentraţia polimerului (% grav), între cele două faze.

Din punct de vedere al speciei extractibile, pentru extracţia ionilor metalici moi utilizând anioni anorganici complexanţi, în sisteme pe bază de PEG, au fost propuse două ipoteze [*L. Bulgariu, 2006*]:

• Ipoteza 1 – admiţând un comportament similar cu cel al extracţiei proteinelor în astfel de sisteme, se poate considera că ionii metalici se extrag sub formă de polimeri anionici, iar distribuţia acestor specii cu masă moleculară mare este dependentă de interacţii de tip hidrofilic / hidrofobic şi de alte interacţii de natură electrostatică. Această ipoteză nu a fost decât parţial validată de studiile experimentale.

• Ipoteza 2 – în aceste sisteme, ionii metalici se extrag sub formă de complecşi anionici, care au o afinitate mare pentru un mediu de hidratare similar cu cel al fazei bogate în PEG.

Această ipoteză este susţinută de o serie de observaţii experimentale: în aceste sisteme este favorizată extracţia speciilor anionice complexe, în detrimentul celor neutre sau încărcate pozitiv; extracţia unui ion metalic este cu atât mai eficientă, cu cât complexul format este mai stabil; procentul de extracţie creşte odată cu creşterea concentraţiei anionului anorganic complexant; scăderea pH-ului în sisteme determină creşterea procentului de extracţie, dar numai atunci când se utilizează acizi anorganici minerali.

Tabelul III.20. Principalele echilibre elementare ce pot avea loc la extracţia compleşilor anionici în sisteme cu două faze apoase [*L. Bulgariu, 2006*].

Tipul echilibrului	Reacţia de echilibru
Formarea complecşilor anionici	$M^{2+} + n\,X^- \leftrightarrows MX_n^{(n-2)-}$
Distribuţia anionului complexant	$X^- \leftrightarrows (X^-)_{PEG}$
Distribuţia speciilor extractibile	$MX_n^{(n-2)-} \leftrightarrows (MX_n^{(n-2)-})_{PEG}$
Formarea sulfaţilor complecşi	$M^{2+} + x\,SO_4^{2-} \leftrightarrows M(SO_4)_x^{(2-2x)+}$
Distribuţia sulfaţilor complecşi	$M(SO_4)_x^{(2-2x)+} \leftrightarrows (M(SO_4)_x^{(2-2x)+})_{PEG}$

În tabel s-au notat cu indicele PEG speciile chimice care trec în faza bogată în PEG, iar fără indice, speciile care rămân în faza inferioară, (bogată în sare).

În abordarea teoretică a extracţiei în aceste sisteme vom considera un ion metalic M^{2+} care formează cu ionul anorganic complexant X^- un complex anionic extractibil. Dacă, pentru obţinerea sistemului cu două faze apoase, sarea formatoare de fază este un sulfat alcalin, atunci trebuie să se ţină cont şi de eventuala formare a unor sulfaţi complecşi ai metalului de analizat, ce pot trece în faza bogată în PEG. Echilibrele elementare ce pot fi considerate, pentru evaluarea constantei de extracţie (K_{ex}), sunt date în *tabelul III.20*. Deoarece formarea speciei extractibile – complexul anionic, este unul dintre

BUCUREŞTI - BIBLIOTECA UNIVERSITARĂ

echilibrele principale ce au loc în aceste sisteme, în alegerea extractantului anorganic complexant trebuie să se ţină cont de afinitatea acestuia faţă de ionul metalic de analizat. Cei mai utilizaţi agenţi anorganci complexanţi: I^-, Br^-, Cl^-, SCN^- şi mai puţin F^- sau CN^- [*tabelul III.21*].

Tabelul III.21. Alegerea anionului anorganic complexant, pentru extracţia ionilor metalici, în sisteme cu două faze apoase pe bază de PEG [*L. Bulgariu, 2006*].

Anion anorganic	Soluţia de extractant	Observaţii
SCN^-	Soluţie MSCN 1-10 M (M^+-NH_4^+, Na^+)	• poate fi utilizat la extracţia ionilor metalici predominant de clasă a (în accepţiunea Lewis): Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(IIII), In(III) sub formă de specii anionice: $M(SCN)_4^{(4-n)-}$; • în prezenţa acizilor minerali (H_2SO_4), gradul de extracţie creşte.
Cl^-	Soluţie MCl 0,5-2 M (M^+-NH_4^+, Na^+)	• extrage ionii metalici de clasă a, care formează complecşi cloruraţi stabili: Bi(III), Pb(II), Zn(II), Au(III); • gradul de extracţie este influenţat de prezenţa H_2SO_4, dar nu şi de HNO_3.
Br^-	Soluţie MBr 0,5-2 M (M^+-NH_4^+, Na^+)	• utilizat la extracţia ionilor de: Bi(III), Pb(II), Zn(II), Au(III), In(III), Hg(II); • gradul de extracţie este influenţat de prezenţa unor acizi minerali oxigenaţi.
I^-	Soluţie MI 0,5-2 M (M^+-NH_4^+, Na^+)	• este cel mai eficient extractant dintre ionii halogenură, care este folosit la extracţia ionilor Hg(II), Cd(II), Bi(III), Tl(III), Cu(I).
CN^-	Soluţie NaCN, pH = 10,5	• extrage Au(I) sub formă de $Au(CN)_2^-$; • este puţin utilizat datorită toxicităţii lui ridicate, care contravine principiilor practice ale utilizării acestor sisteme.
$P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ (fosfowolframat)	-	• utilizat pentru extracţia ionilor Am(III), Ce(III), Eu(III), Pu(IV), din produsele de fuziune nucleară; • permite o separarea bună a acestora.
F^-	--	• este singurul ion halogenură care exercită un efect de salting-out asupra PEG, suficient de puternic pentru a forma sisteme cu două faze apoase. Din această cauză nu este utilizat ca agent extractant.

În *tabelul III.22*, sunt prezentate câteva sisteme de extracţie a ionilor metalici din această grupă cu anioni anorganici complexanţi. Utilizarea ionilor halogenură sau pseudohalogenură pentru extracţia ionilor metalici oferă un mod simplu dar eficient de separare a acestora, iar costul sistemelor de extracţie este unul mic. În general, sistemele de extracţie a ionilor metalici din grupa II_B, sub formă de halogenuri sau pseudohalogenuri, permite separarea acestora de alţi cationi, care nu formează astfel de specii chimice. Din păcate, în toate aceste studii atenţia a fost îndreptată spre obţinerea şi caracterizarea

sistemelor cu două faze apoase şi nu neapărat pe identificarea echilibrelor elementare implicate în procesul de extracţie a ionilor metalici şi cu atât mai puţin pe dezvoltarea unor procedee cu aplicabilitate practică directă.

Tabelul III.22. Sisteme de extracţie a ionilor de Zn(II), Cd(II) şi Hg(II) cu anioni anorganici complexanţi [*L. Bulgariu, 2006*].

Sistem cu două faze apoase	Ion metalic	Anion anorganic complexant	Specia extractibilă	D	Observaţii
PEG 2000/ $(NH_4)_2SO_4$	Zn^{2+}	SCN^-, 10M	$Zn(SCN)_4^{2-}$	112	Separare cantitativă de Cd(II), Co(II), Mn(II)
PEG 4000/ Na_2SO_4	Zn^{2+}	SCN^-, 10M	$Zn(SCN)_4^{2-}$	125	Separare cantitativă de Cd(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Li(I)
PEG 2000/ $(NH_4)_2SO_4$	Zn^{2+}	I^- 2,5 M	-	6,3	-
PEG 4000/ Na_2SO_4	Cd^{2+}	I^-, 2 M	CdI_4^{2-}	66,1	Separare cantitativă de Cu(II), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Pb(II)
MePEG 5000 / $(NH_4)_2SO_4$	Hg^{2+}	I^-; 0,3 M	HgI_4^{2-}	822	Separare cantitativă de Cd(II)
		Br^-; 0,3 M	$HgBr_4^{2-}$	424	Separare cantitativă de Cd(II)

MePEG – metil polietilenglicol.

Utilizarea sistemelor cu două faze apoase în extracţia ionilor metalici prezintă un imens potenţial. Astfel, pentru separările care sunt imposibile sau greu de realizat, prin procedeele de extracţie tradiţională (separarea ionilor metalelor transuraniene din produsele de fisiune nucleară, recuperarea unor ioni metalici tranziţionali din produsele secundare ale industriei metalurgice, etc.), extracţia în sisteme cu două faze apoase poate fi o soluţie viabilă.

III.4-5. EXTRACŢIA SOLID - LICHID

Extracţia solid-lichid este o metodă de separare larg utilizată în practica analitică, industrială şi de mediu. Deşi nu respectă întocmai definiţia extracţiei cu solvenţi, tratarea metodelor de extracţie solid-lichid în acest capitol este datorată faptului că procesele elementare ce au loc în acest caz sunt similare cu cele evidenţiate în cadrul metodelor de extracţie cu solvenţi. Principala deosebire dintre cele două categorii de metode o constituie starea de

agregare a uneia dintre faze. Astfel, dacă în cazul metodelor de extracţie cu solvenţi prezentate până acum, cele două faze ale sistemului de extracţie erau lichide şi nemiscibile, în cazul metodelor de extracţie solid-lichid una dintre faze este solidă şi cealaltă este lichidă, iar condiţia de nemiscibilitate a fazelor este respectată.

În funcţie de faza sistemului de extracţie a cărei stare de agregare este solidă, metodele de extracţie solid-lichid pot fi:

- metode în care solutul (analitul) este solid;
- metode în care solventul este imobilizat pe un suport solid.

O clasificare mai cuprinzătoare a metodelor de extracţie solid – lichid a fost prezentată în *paragraful III.4-1.2.*

III.4-5.1.
EXTRACŢIA ANALITULUI DIN FAZE SOLIDE

Acest procedeu este frecvent utilizat în separarea produselor naturale şi are numeroase aplicaţii în industria alimentară (obţinerea zahărului, a uleiurilor vegetale, a concentratelor de fructe), în biochimie (obţinerea extractelor vegetale şi animale, a unor vitamine şi enzime), în industria farmaceutică, în agrochimie (determinarea conţinuturilor diferenţiale ale micro- şi macro-elementelor nutritive din plante), în geochimie şi protecţia mediului (determinarea fracţiunilor fixe şi mobile ale microelemetelor din soluri, aluviuni, sedimente etc.).

În acest caz, peste solutul care se găseşte dispersat într-un material solid, se adaugă un solvent corespunzător (care nu întotdeauna este de natură organică), în care acesta se extrage, nefiind necesară solubilizarea completă a probei solide (din acest motiv, în literatura de specialitate procedeul mai este cunoscut şi sub numele de dezagregare extractivă diferenţială). Extracţia solutului prin această metodă se bazează pe diferenţa de solubilitate a componenţilor materialului solid faţă de solventul (în sens general, faza lichidă extractantă: soluţii apoase de reactivi anorganici; solvenţi organici etc.) utilizat şi presupune parcurgerea următoarelor etape:

- realizarea unui contact intim între materialul solid supus extracţiei şi solvent – granulaţa probelor solide supuse extracţiei trebuie să fie cuprinsă într-un domeniu optim;
- solubilizarea solutului (compusului util; analitului) – se face prin alegerea unui solvent (extractant) adecvat;
- separarea fazelor sistemului de extracţie – în majoritatea cazurilor se face prin centrifugare (la viteze mai mari de 5000 rpm) sau filtrare;

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

• regenerarea solventului – pentru cazul utilizării solvenţilor organici; în cazul utilizării unor extractanţi de tipul soluţiilor apoase anorganice, recuperarea acestora în general nu mai este necesară.

Materialul solid supus extracţiei se comportă ca o membrană semipermeabilă şi opune o rezistenţă mai mică sau mai mare atât la difuzia solventului în interiorul său, cât şi la dizolvarea şi difuzia solutului în faza lichidă. După realizarea extracţiei, reziduul solid înglobează o anumită cantitate de solvent, iar extractul conţine şi particule solide, ceea ce complică oarecum în anumite cazuri procesele de recuperare a solventului şi de prelucrare a extractului.

Tabelul III.23. Sisteme de extracţie solid-lichid utilizate pentru separarea unor biomolecule [*L. Tofan et al., 2007*].

Biomoleculă	Materia primă	Solvent
Atropina	Material vegetal - rădăcini de: *Hyoscyamus niger; Atropa belladona*	10 % Na_2CO_3 / benzen
Scopolamina	Material vegetal: *Herba datura innoxiae*	Soluţie diluată de H_2SO_4 la uşoară încălzire
Morfina	Material vegetal: *Papaver somniferum*	H_2O 50°C / $CaCl_2$ / precipitare cu NH_3 şi KOH
Ergotamina	Ciuperci parazite: *Claviceps purpurea*	diclormetan; benzen; eter; 2-3 ore; t=20-40°C
Insulina	Material animal: pancreas de porc	Alcool etilic 82 % + HCl
Enzime proteolitice	Material animal: pancreas de porc proaspăt	Soluţii apoase acide (acid acetic); soluţii alcoolice acide sau soluţii de săruri [$(NH_4)_2SO_4$], 1-3 ore, temperaturi scăzute
Acizi biliari	Material animal: fiere bovină	
Heparină	Material animal: mucoasă intestinală de porc	

Extracţia compuşilor utili din materiale solide este un proces complex, care este influenţat de o varietate de factori experimentali, grupaţi în trei categorii:

• materialul supus extracţiei – tratamentele preliminare; umiditatea; temperatura; cantitatea de probă etc.;

• solventul (extractantul): natura acestuia; capacitatea de a solubiliza solutul; capacitatea de umectare a materialului solid; selectivitatea; densitatea; viscozitatea; volatilitatea; stabilitatea termică; reactivitatea chimică; toxicitatea; corozivitatea; inflamabilitatea etc.;

• condiţiile de lucru: temperatura; presiunea şi durata procesului de extracţie.

Obţinerea compuşilor activi cu acţiune biochimică, prin extracţie solid-lichid din materii prime vegetale, animale şi microbiene, reprezintă una dintre aplicaţii importante ale acestor procedee de extracţie. În prezent, utilizarea materiilor prime naturale în procesele de extracţie solid-lichid are ca scop

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

separarea relativ ieftină a unor substanţe biologic active pure din clasele alcaloizilor, vitaminelor, enzimelor, hormonilor etc. Extractele astfel obţinute pot fi utilizate ca atare sau purificate prin procedee specifice.

Eficienţa extracţiilor obţinute în acest mod nu se rezumă doar la activitatea componentului util, ci este efectul acţiunii conjugate a tuturor componentelor acestuia. În unele cazuri substanţele solide care includ analitul pot mări sau prelungi acţiunea componentului activ [*tabelul III.23*].

În practica analitică din domeniul geoştiinţelor, atribuirea calităţii de „fix" sau „mobil" unei fracţiuni din conţinutul total al unui microelement din diferite probe geologice solide (soluri, aluviuni, sedimente etc.) se realizează de obicei:

- în raport cu tehnica analitică utilizată pentru determinarea microelementelor
- pe baza unor consideraţii teoretice sau semiempirice, derivate din analogii, extrapolări sau generalizări ale unor modele sau date experimentale.

Nu totdeauna însă astfel de interpretări conduc la concluzii concordante cu comportarea reală a microelementelor în soluri.

Literatura de specialitate conţine un bogat material referitor la aplicaţiile sistemelor de extracţie secvenţială solid-lichid la separarea şi determinarea microelementelor din diferite probe geologice solide. În cazul aplicării acestor metode, calitatea de „fix" sau „mobil" este atribuită microelementelor în funcţie de extractibilitatea în anumiţi extractanţi (solvenţi sau soluţii apoase) [*figura III.33; tabelul III.24*]. Pe această bază se realizează şi asocierea relativă a microelementelor cu componentele minerale şi organice ale probelor, respectiv estimarea ponderii formelor de speciaţie ale acestora în raport cu un anumit tip de probă geologică.

Sistemele de extracţie secvenţială solid-lichid (SPE) utilizate în practica geochimică includ 3-7 etape de extracţie [*figura III.33*], prin combinarea convenţională a mai multor tipuri de agenţi extractanţi. Varietatea largă a combinaţiilor posibile de agenţi extractanţi care pot fi utilizaţi în cadrul sistemelor de extracţie secvenţială solid-lichid şi o serie de inconsecvenţe privind interpretarea rezultatelor experimentale (de multe ori neconcordant cu tehnica analitică utilizată şi tipul probei studiate) limitează drastic posibilitatea de comparare şi corelare a datelor experimentale.

În cazul analizei probelor de sol, deşi există o serie de recomandări privind optimizarea şi standardizarea sistemelor de extracţie secvenţială solid-lichid aplicate la determinarea microelementelor, deocamdată însă se aplică variate procedee cu caracter mai mult sau mai puţin particular. În aceste condiţii sunt dificil de stabilit limitele analitice a sistemelor de extracţie secvenţială solid-lichid şi domeniul real de aplicabilitate ale acestora la determinarea microelementelor din soluri.

Tabelul III.24. Extractanţi uzuali pentru metalele grele din soluri şi semnificaţiile atribuite fracţiunilor extrase [adaptare după *A.M. Ure et al., 1993; P. Quevauviller et al., 1994; A. Sahuquillo et al., 2003; D. Bulgariu et al., 2007; 2013*].

Extractant agent	Releases trace metal. Coments
H_2O	**F.1: Fracţiunea solubilă în apă** – specii ionice simple şi complexe (M^{n+} şi / sau $[ML_x]^{(n-x)+}$; x < numărul maxim de coordinare a ionului metalic): **(i)** săruri solubile **(ii)** slab legate la suprafaţa fazelor minerale.
0.01-0.001 M $CaCl_2$ 1.0 M CH_3COONH_4 (pH=7) 0.1 M NH_4NO_3 0.1 M $Ca(NO_3)_2$ 0.1 M $NaNO_3$ 0.3 M $AlCl_3$ 0.1 M $BaCl_2$ 1 M $MgCl_2$ 1 M $Mg(NO_3)_2$ (pH=7)	**F.2: Fracţiunea uşor schimbabilă** – specii ionice (M^{n+} şi / sau $[ML_x]^{(n-x)+}$; x < numărul maxim de coordinare a ionului metalic) legate prin forţe electrostatice slabe: **(i)** la suprafaţa fazelor minerale; **(ii)** incluse în micele coloidale (ex.: oxizi şi oxihidroxizi amorfi ai Fe, Al, Si, Mn); **(iii)** din sulfuri; carbonaţi; complecşi organo-minerali sau argilo-humici.
0.43 M CH_3COOH 0.11 M CH_3COOH 0.1 – 1.0 M HCl 1 M CH_3COONa (pH=5; CH_3COOH)	**F.3: Fracţiunea sensibilă la procese de acidifiere** (legată de carbonaţi) – specii ionice simple sau complexe: **(i)** legate (adsorbţie / complexare), **(ii)** parţial cele coprecipitate pe suprafaţa fazelor minerale şi **(iii)** parţiale cele din interiorul fazelor minerale (subtituienţi izomorfi). Poate include specii chimice legate şi de alte minerale în afară de carbonaţi. Agenţii extractanţi specificaţi nu pot extrage metalele din carbonaţii bazici (coprecipitaţi pe fazele minerale). Se poate realiza o diferenţiere relativă a speciilor metalice în funcţie de proprietăţile acido-bazice Brönsted.
0.01-0.05 M EDTA 0.005 M DTPA CH_3COONa-CH_3COOH / EDTA	**F.4: Fracţiunea sensibilă la procese de complexare** (legată de faze nesilicatice) – specii ionice simple sau complexe: **(i)** legate de suprafaţa fazelor minerale (complecşi cu liganzi anorganici şi / sau molecule organice mici), **(ii)** incluse în structura complecşilor organo-metalici şi argilo-humici. Pentru solurile antropizate (ex.: soluri urbane) unele studii recomandă utilizarea a HEDTA, EGTA or NTA pentru extracţia diferenţiată a speciilor metalice complexe.
0.1-0.5 M H_2N-OH.HCl (pH=1.5; HNO_3) $(NH4)_2C_2O_4$ / $H_2C_2O_4$	**F.5: Fracţiunea moderat reductibilă şi legată de oxizi şi oxihidroxizi de fier şi mangan** – specii ionice simple sau complexe **(i)** legate de suprafaţa fazelor minerale; (ii) incluse în structura complecşilor organo-metalici şi argilo-humici. Se poate realiza o diferenţiere relativă a speciilor metalice în funcţie de proprietăţile redox proprii sau a fazelor minerale de care se leagă.
8.8 M H_2O_2 +1 M CH_3COONH_4 (pH=2; HNO_3) 0.7 M NaClO (pH=9.5) $K_4P_2O_7$ sau $Na_2P_2O_7$	**F.6: Fracţiunea oxidabilă şi legată de materia organică şi sulfuri** – specii ionice simple sau complexe: incluse în structura complecşilor organo-metalici şi argilo-humici. Include parţial şi complecşii organo-metalici legaţi de fazele minerale prin complexare la interfaţă.

Aqua regia $HNO_3 + HF + H_2O_2$ $HClO_4 + HNO_3 + HCl$	**F.7: Fracţiunea fixă** (reziduală) – metalele incluse în structura mineralelor parentale. Poate include şi speciile metalice coprecipitate sub formă de compuşi greu solubili.

HEDTA: acid hidroxi-etil-etilendiamino-tetraacetic. NTA: acid nitrilacetic. EGTA: acid etilenglicool-bis(2-aminoetileter)-tetraacetic.. EDTA: acid etilen-diamino-tetraacetic. DTPA: acid dietilen-triamino-pentaacetic (recomandat pentru solurile calcaroase). În tabel sunt date notaţia şi denumirea fracţiunilor frecventă utilizată în literatură.

Mobilitatea şi distribuţia microelementelor în diferite tipuri de probe geologice solide (soluri, sedimente, aluviuni etc.) sunt discutate, cel mai frecevent, pe baza corelaţiilor dintre conţinuturile acestora (totale, fracţiunile fixe şi mobile etc.) şi anumiţi parametri fizico-chimici sau geochimici, care pot fi estimaţi cu precizie mai ridicată sau care pot fi determinaţi mai uşor experimental:

(**i**) caracteristicile pedogeochimice şi fizico-chimice ale solurilor;

(**ii**) caracteristicile fizico-chimice şi geochimice ale microelementelor;

(**iii**) condiţiile în care se realizează migrarea şi distribuţia interfazică a microelementelor.

În raport cu aceşti parametri sunt interpretate de obicei „calitatea" atribuită acestora într-un context pedogeochimic dat (în raport cu un anumit tip de sol sau proces pedogenetic) şi efectele produse de microelemente asupra proprietăţilor solurilor, plantelor cultivate şi sistemelor biologice, echilibrelor chimico-mineralogice din soluri etc.

În studiile pedogeochimice curente estimarea formelor de ocurenţă şi de speciaţie ale microelementelor în soluri, respectiv estimarea mobilităţii geochimice, a biodisponibilităţii şi a tendinţelor de distribuţie interfazică a acestora se realizează prin corelarea concentraţiilor totale şi diferenţiale ale microelementelor (determinate experimental) cu o serie de consideraţii teoretice şi / sau semiempirice referitoare la:

(**i**) extractibilitatea diferenţiată a microelementelor, respectiv a formelor de speciaţie ale acestora, în diferiţi extractanţi;

(**ii**) afinităţile reciproce dintre microelemente şi componenţii minerali şi organici ai solurilor;

(**iii**) modurile specifice de interacţiune şi asociere a microelementelor cu componentele minerale şi organice ale solurilor;

(**iv**) dinamica echilibrelor de speciaţie şi distribuţie ale microelementelor în sistemele heterogene multifazice-multicomponente sol–plantă;

(**v**) corelaţiile dintre conţinuturile totale şi diferenţiale ale diferitelor microelemente, respectiv conţinuturile anumitor componenţi minerali şi organici ai solurilor (minerale argiloase; carbonaţi; oxizi şi oxihidroxizi de fier, aluminiu, siliciu; compuşi organici – humici şi nehumici; etc.).

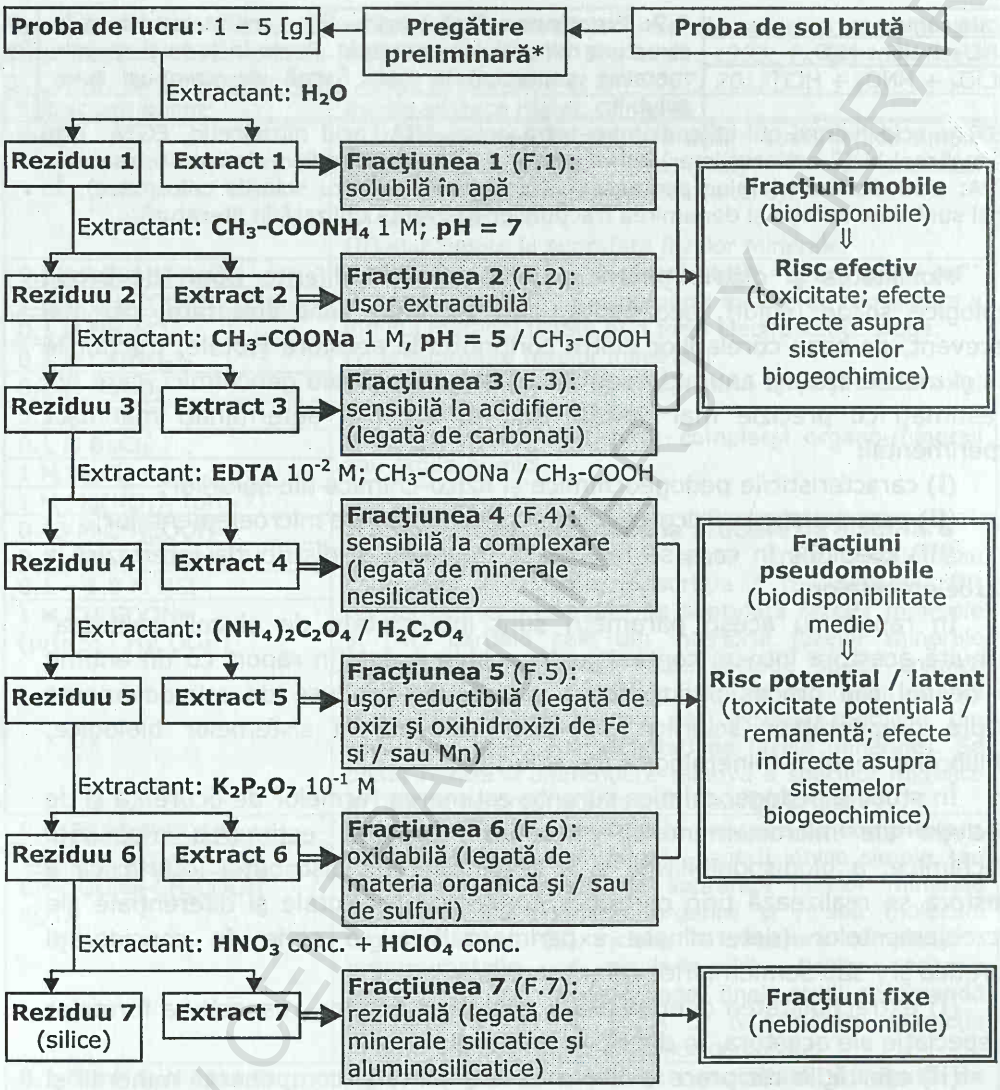


Figura III.33. Procedeu experimental pentru determinarea prin extracţie secvenţială solid – lichid a fracţiunilor extractibile ale microelementelor din soluri şi semnificaţiile pedogeochimice şi agrochimice ale acestora. *Uscare, reducere granulometrică, sitare, preconcentrare etc. EDTA – acid etilendiaminotetraacetic [adaptare după *A.M. Ure et al., 1993; P. Quevauviller et al., 1994; A. Sahuquillo et al., 2003; D. Bulgariu et al., 2007; 2013*].

Determinarea conţinuturilor totale şi diferenţiale (fracţiunile mobile şi fracţiunile fixe) ale microelementelor, respectiv estimarea mobilităţii geochimice şi a distribuţiei interfazice a acestora în sisteme sol-plantă reprezintă unul dintre obiectivele fundamentale ale geochimiei analitice.

BU / LIBRARY

III.4-5.2.
EXTRACŢIA CU SOLVENT IMOBILIZAT PE SUPORT SOLID

În cazul acestor procedee de extracţie, solvenţii – compuşi organici hidrofobi cu grupări funcţionale sunt legaţi chimic pe o suprafaţă solidă, cel mai adesea silice pulbere. Astfel, faza organică a sistemului de extracţie devine un solid funcţionalizat, care interacţionează cu moleculele de solut, din faza apoasă a sistemului, prin intermediul legăturilor van der Waals, legăturilor de hidrogen sau chiar al legăturilor electrostatice [*figura III.34*].

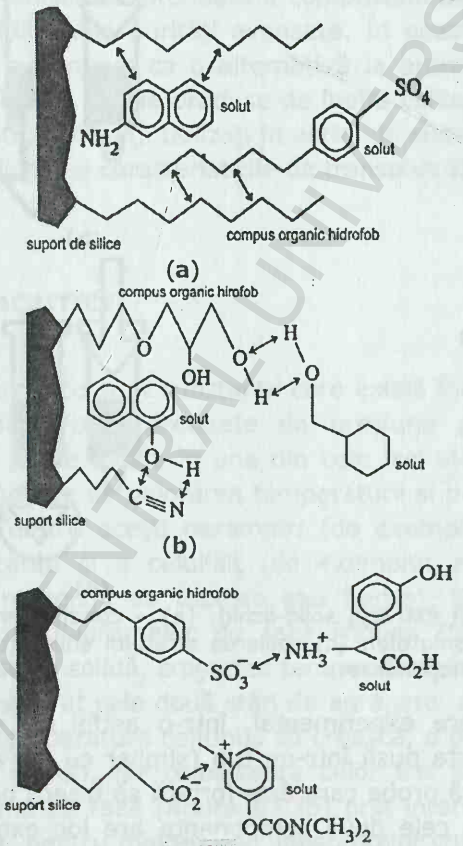


Figura III.34. Tipuri de interacţiuni între compusul organic imobilizat (solvent) şi solut în sisteme de extracţie solid-lichid: (a) interacţiuni van der Waals; (b) legături de hidrogen; (c) atracţii electrostatice [*L. Tofan et al., 2007*].

Condiţia necesară pentru obţinerea unui start solid funcţionalizat este ca solventul organic utilizat să aibe un lanţ hidrocarbonat mare (cel puţin de 10 atomi de carbon). Se obţine astfel o fază organică cu un puternic caracter

hidrofob, care trebuie condiţionată pentru a putea interacţiona cu solutul din faza apoasă. Condiţionarea fazei organice se face trecând metanol sau un alt solvent organic similar prin stratul solid. Moleculele acestuia pătrund în stratul hidrofob şi permit difuzia ulterioară a moleculelor de apă şi solut. După condiţionare, stratul solid se spală cu apă pentru a elimina excesul de metanol, înainte de adăugarea probei. În *figura III.35* sunt prezentate principalele patru etape ce trebuie parcurse la realizarea unei extracţii solid-lichid [*L. Tofan et al., 2007*].

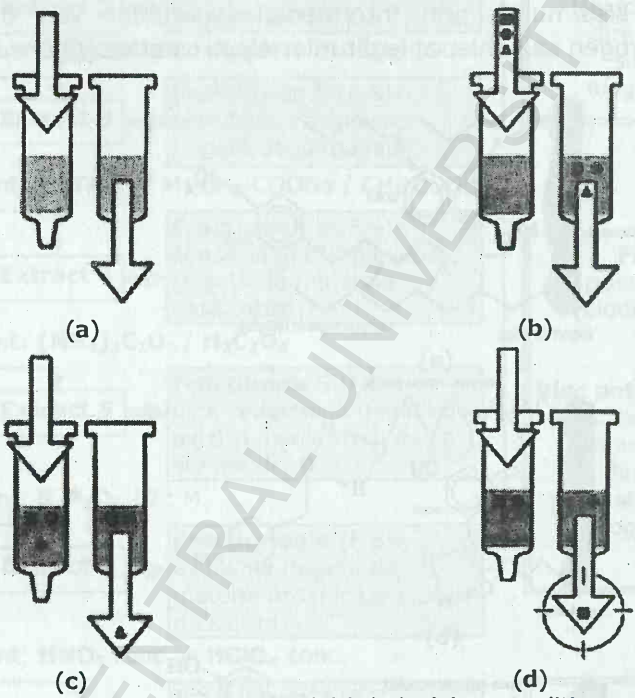


Figura III.35. Etapele unei extracţii solid-lichid: (a) – condiţionarea startului solid funcţionalizat; (b) retenţia solutului; (c) spălarea stratului solid; (d) eluţia solutului reţinut pe stratul de silice funcţionalizat.

Din punct de vedere experimental, într-o astfel de extracţie silicea pulbere funcţionalizată este pusă într-un tub (similar cu cel al unei seringi), iar peste acesta se adaugă proba care este forţată să treacă prin stratul solid. La contactul intim dintre cele două componente are loc extracţia solutului, care ulterior este eluat.

Extracţia solid-lichid permite separarea proteinelor, enzimelor şi aminoacizilor din amestecuri, mai ales când concentraţia acestora este mică. Principalul dezavantaj al acestei metode este legat de dificultatea de a obţine un strat solid funcţionalizat care să asigure o selectivitate ridicată a procesului de separare [*L. Tofan et al., 2007*].

BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY CENTRAL LIBRARY

III.4-6.
EXTRACŢIA CU FLUIDE SUPRACRITICE

Alegerea proceselor de extracţie utilizate pentru separare trebuie să ţină cont, în special, de stabilitatea termică şi chimică a speciilor vizate. Astfel, existenţa în sistemul de extracţie a unor condiţii experimentale agresive (temperatură ridicată, mediu puternic acid sau bazic etc.), care pot denatura caracteristicile şi proprietăţile speciilor ionice şi moleculare, nu e adecvată pentru astfel de separări. În acelaşi timp, tehnicile de separare utilizate trebuie să permită utilizarea ulterioară a compusului util separat, respectând, de exemplu, condiţiile unei purităţi avansate. În acest context, extracţia cu fluide supercritice s-a impus ca o alternativă la procesele convenţionale de separare, în scopul de a obţine produse de înaltă calitate, utilizând tehnologii ecologice şi eficiente. Solvenţii utilizaţi în astfel de sisteme au proprietăţile de solvatare ale unui lichid şi caracteristicile de transport ale unui gaz.

III.4-6.1.
FLUIDELE SUPRACRITICE

Fluidele supercritice sunt substanţe care există într-o stare intermediară gaz-lichid, în condiţii bine precizate de presiune şi temperatură. Orice substanţă chimică poate exista în una din cele trei stări de agregare: solid, lichid sau gaz, în funcţie de valorarea temperaturii şi presiunii la care se află. Modificarea unuia dintre aceşti parametri (de exemplu: a presiunii) atrage după sine modificarea şi a celuilalt (de exemplu: a temperaturii la care compusul chimic respectiv se topeşte sau fierbe), lucru ce poate fi uşor urmărit cu ajutorul *diagramelor de fază* [*figura III.36*]. Dacă substanţa chimică se află în stare solidă, creşterea temperaturii duce la topirea acesteia, iar în sistemul considerat cele două stări de agregare, solidă şi lichidă, se află în echilibru. Dacă temperatura continuă să crească, o parte din lichidul format trece în stare de vapori, iar coexistenţa celor trei stări de agregare este marcată în diagrama de fază [*figura III.36*] prin intermediul *punctului triplu* (A). În acest punct, pentru majoritatea substanţelor chimice care se găsesc la presiuni apropiate de presiunea normală, proprietăţile fizice ale stărilor lichide şi gazoase (densitate, viscozitate etc.) diferă semnificativ. Odată cu creşterea presiunii, aceste diferenţe devin treptat din ce în ce mai mici, până la atingerea *punctului critic* (B), când, practic, deosebirile dintre starea lichidă şi cea gazoasă dispar, acestea contopindu-se într-o singură stare – *starea de*

fluid supercritic. Punctul critic (B) este caracterizat de: presiunea critică, temperatura critică, densitatea critică, parametri care sunt specifici fiecărei substanţe [*tabelul III.25*]. Atunci când substanţele se găsesc la presiuni şi temperaturi mai mari decât cele corespunzătoare punctului critic, ele se află în stare de fluid supercritic.

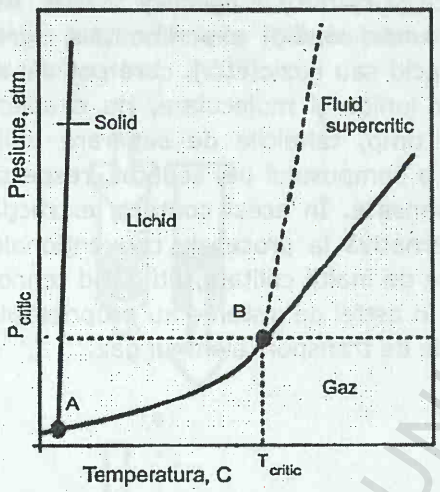


Figura III.36. Diagrama de fază.

Tabelul III.25. Parametrii punctului critic pentru unele substanţe chimice [*L. Tofan et al., 2007*].

Fluid	Temperatura critică, °C	Presiune critică, psi	Densitate critică, g/ml	Densitatea lichidului, g/ml
Acetonitril	275,0	682	0,250	0,786
Benzen	289,0	710	0,300	0,874
Tetrahidrofuran	267,0	732	0,32	-
Metan	-82,0	667	0,16	-
Etan	32,2	706	0,203	-
Propan	196,6	616	0,217	-
Butan	152,0	551	0,228	0,601 (0°C)
N_2O	38,5	1051	0,450	-
CO_2	31,1	1070	0,443	-
H_2O	374,2	217,6	0,322	-

Deoarece starea de fluid supercritic este considerată ca fiind intermediară între starea lichidă şi cea gazoasă, viscozităţile acestor fluide sunt mult mai mici decât ale lichidelor, ceea ce permite difuzia mult mai rapidă a solutului (analitului) şi realizarea mult mai eficientă (timp scurt, consum de energie redus) a procesului de extracţie. Pe de altă parte, datorită faptului că temperatura critică pentru unele substanţe uzuale [*tabelul III.25*] este mică, extracţia cu fluide supercritice este adecvată pentru separarea compuşilor a căror stabilitate termică este redusă.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.4-6.2.
FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ EFICIENŢA EXTRACŢIEI ÎN SISTEME CU FLUIDE SUPRACRITICE

Tăria unui solvent ca lichid supercritic poate fi uşor controlată prin modificarea presiunii şi / sau a temperaturii. Din această cauză, eficienţa extracţiei în sisteme cu fluide supercritice depinde, în principal, de presiune, densitatea solventului (acest parametru fiind o măsură a distanţei medii dintre molecule) şi de temperatură. Astfel, solubilitatea unui solut într-un fluid supercritic dat este direct proporţională cu densitatea acestuia. La temperatură constantă, în apropierea presiunii critice, solubilitatea solutului creşte brusc cu creşterea presiunii (densităţii). În aceste condiţii, la temperatură constantă, extracţia la presiune mică va permite separarea soluţilor mai puţin polari, în timp ce extracţia la presiuni ridicate va favoriza separarea soluţilor cu polaritate ridicată şi a celor cu mase moleculare mari şi foarte mari.

Pe de altă parte, la presiune constantă, solubilitatea solutului scade cu creşterea temperaturii, odată cu scăderea densităţii. În aceste condiţii, creşterea temperaturii poate duce la precipitarea solutului în faza lichidă, fără a se mai realiza extracţia. Din această cauză majoritatea proceselor de extracţie cu fluide supercritice se realizează la temperaturi relativ mici, preferându-se varierea presiunii pentru a mări eficienţa procesului.

Principalele avantaje ale utilizării fluidelor supercritice în procesele de extracţie sunt următoarele: consum redus de energie; temperatură mică a procesului de extracţie; viscozitate redusă; difuzia rapidă a solutului; prezenţa gazului în extractor protejează solutul împotriva proceselor secundare de oxidare; „solvenţii" utilizaţi nu sunt toxici; regenerarea solvenţilor este relativ uşoară; costul procesului de extracţie este redus.

III.4-6.3.
ECHIPAMENTE UTILIZATE LA EXTRACŢIA CU FLUIDE SUPRACRITICE

Datorită modului de obţinere a fluidelor supecritice, aplicarea acestor metode de extracţie impune utilizarea unor echipamente de construcţie specială [*figura III.37*]. Principiul de funcţionare a instalaţiei: solutul este extras din amestec în extractorul (3), proces ce se realizează cu ajutorul fluidului supercritic; extractul rezultat este separat în separatoarele (4) şi (5), prin modificarea corespunzătoare a presiunii sau a temperaturii.

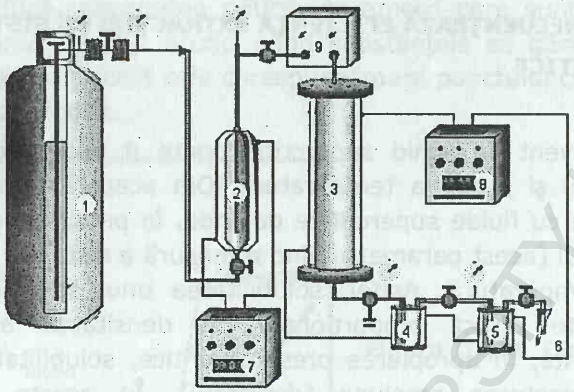


Figura III.37. Reprezentarea schematică a unei instalaţii de extracţie cu fluide supercritice: (1) rezervor de gaz; (2) rezervor suplimentar; (3) extractor; (4) şi (5) separatoare; (6) colector de gaz; (7) şi (8) băi termostatate; (9) pompă.

Din punct de vedere practic, extracţia cu fluide supercritice se poate realiza într-una sau mai multe etape, în regim continuu sau discontinuu, în echicurent sau contracurent. De asemenea, extracţia se poate realiza utilizând atât probe solide, cât şi lichide (soluţii). Deşi cel mai des întâlnit caz este cel în care procesul de extracţie decurge într-o singură etapă, continuu sau discontinuu (de exemplu: extracţia din materiale solide a alcaloizilor, a uleiurilor comestibile, a uleiurilor volatile etc), atunci când factorul de separare nu are valori suficient de mari, se preferă realizarea extracţie în mai multe etape. Echipamentele utilizate în aceste situaţii permit modificarea condiţiilor de extracţie (presiune, temperatură) în fiecare etapă de extracţie în funcţie de caracteristicile solutului ce urmează a fi separat.

III.4-6.4.
APLICAŢII ALE EXTRACŢIEI CU FLUIDE SUPRACRITICE

Principalele caracteristici analitice ale fluidelelor supercritice sunt: caracterul lor nepolar şi capacitatea de a solubiliza doar compuşi nepolari şi slab polarizabili. Bazat pe aceste proprietăţi, metodele de extracţie cu fluide supercritice pot fi utilizate la extracţia parafinelor, eterilor, esterilor, lactonelor şi a unor gliceride. De asemenea, prin extracţie cu fluide supercritice s-a reuşit separarea unor compuşi biochimici cu structură complexă, cum sunt: unii alcaloizi (nicotina, cafeina), vitamina E, unii steroizi direct din probe solide.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diferite procedee de extracţie cu fluide supercritice sunt utilizate la scară industrială pentru rafinarea uleiurilor, când în prima etapă are loc separarea uleiului de impurităţile solide, prezente iminent în amestec. Din extractul obţinut, prin reducerea succesivă a presiunii şi creşterea temperaturii, sunt separate fracţiuni din ulei, în funcţie de volatilitatea acestora. Astfel, extracţia cu fluide supercritice a uleiurilor din seminţe de diferite provenienţe permite obţinerea unor randamente de extracţie comparabile cu cele ale metodelor de extracţie cu solvenţi organici uzuali [*tabelul III.26*], fără a folosi solvenţi toxici şi temperaturi ridicate.

Tabelul III.26. Valorile randamentelor de extracţie a uleiurilor din seminţe cu fluide supercritice (CO_2) şi hexan [*L. Tofan et al., 2007*].

Tipul seminţei	Randament de extracţie, %	
	CO_2 supercritic	Hexan
Germeni de grâu	9,6	10,1
Soia	16,4-19,9	20,0
Orez	22,0	23,0
Floarea - soarelui	36,0	38,0
Struguri	6,9-39,3	7,5-40,1

Uleiurile obţinute sunt bogate în acizi graşi, în special nesaturaţi (acizi palmitic, stearic, oleic, linoleic, palmitoleic, linolenic), iar rezultatele experimentale au arătat că pentru realizarea unei extracţii cantitative (randamentul de extracţie ~ 90%) sunt necesare temperaturi relativ mici (până la 50 °C) şi presiuni de până la 300 atm [*tabelul III.27*].

Tabelul III.27. Compoziţia uleiului obţinut din seminţe de struguri, prin extracţie cu CO_2 supercritic şi extracţie hexan [*L. Tofan et al., 2007*].

Acid gras	Compoziţie acizi graşi, (w/w) %	
	Hexan t = 69 °C; p = 20 atm	CO_2 supercritic t = 40 °C; p = 250 atm; 3 h
Acid palmitic	8,12	8,03
Acid palmitoleic	0,15	0,15
Acid stearic	5,60	5,07
Acid oleic	19,59	19,06
Acid linoleic	66,16	67,39
Acid linolenic	0,37	0,30

Majoritatea compuşilor organici cu acţiune biologică care au în structura lor grupări ionizabile sau sunt uşor polarizabili (în această categorie fiind incluşi de fapt majoritatea compuşilor organici cu acţiune biologică) nu pot fi separaţi prin extracţie cu fluide supercritice datorită faptului că au o solubilitate mult mai mică în fluidele supercritice decât în solvenţii organici uzuali. Astfel, majoritatea acizilor carboxilici, aminoacizilor, proteinelor, acizilor nucleici, acizilor şi sărurilor minerale etc. sunt insolubili în fluidele supercritice uzuale şi practic nu pot fi extrase prin această metodă. Există însă

şi unele excepţii. Este cazul unor steroizi tetraciclici care pot fi extraşi utilizând CO_2 supercritic, dar în condiţii experimentale mult mai agresive. Rezultatele experimentale au arătat că, în acest caz, extracţia decurge la presiuni cu atât mai mari, cu cât numărul de grupări ionizabile din structura moleculei care se extrage este mai mare [*tabelul III.28*]. Pentru extracţia derivaţilor aromatici care conţin în molecula lor peste 3 grupări –OH sau două grupări –OH şi o grupare –COOH, presiunea necesară realizării extracţiei trebuie să fie mai mare de 100 atm, în timp ce glucidele şi aminoacizii pot fi extraşi la presiuni mai mici de 500 atm.

Tabelul III.28. Valorile presiunii de extracţie a unor derivaţi cu structură steroidă tetraciclică, cu CO_2 supercritic [*L. Tofan et al., 2007*].

Derivat steroidic tetraciclic	Grupări ionizabile		Presiunea de extracţie, atm
	număr	natură	
Sitosterol	1	-OH	80
Androsteron	2	-OH; =O	90
Pregnandiol	2	-OH	120
Pregnantriol	3	-OH	150
Hidrocortizon	5	-OH; =O	Nu se pot extrage
Glicozide	5	-OH; =O	Nu se pot extrage

Utilizarea unor condiţii experimentale agresive este o consecinţă directă a solubilităţii reduse pe care o au compuşii cu grupări ionizabile sau uşor polarizabili în fluidele supercritice. În anumite situaţii, este posibilă mărirea solubilităţii acestor compuşi, implicit creşterea randamentului de extracţie, prin adăugarea unor cantităţi mici de *modificatori*.

Tabelul III.29. Exemple de modificatori şi aplicaţiile acestora în extracţia cu fluide supercritice a unor compuşi chimici cu importanţă biologică [*L. Tofan et al., 2007*].

Solut	Modificator	Randament de extracţie, %	
		În absenţa modificatorului	În prezenţa modificatorului
Acid acetic	12% dimetileter	0,05	0,17
Acid propionic	12% dimetileter	0,15	0,45
Acid butiric	12% dimetileter	0,80	1,55

Modificatorii sunt substanţe capabile să interacţioneze fizic (prin legături de hidrogen) sau chimic (de cele mai multe ori acido-bazic) cu solutul, blocând astfel ionizarea grupelor funcţionale ale acestuia [*tabelul III.29*]. Aductul astfel format, între modificator şi solut, are o solubiliatea mai mare în fluidul supercritic şi poate fi extras eficient prin această metodă, numai dacă volatilitatea modificatorului este intermediară între cea a solutului şi cea a fluidului supercritic. Prin utilizarea modificatorilor se accentuează dependenţa de temperatură a solubilităţi în solvenţii utilizaţi a compuşilor extraşi, ceea ce face posibilă separarea acestora prin precipitare şi recuperarea solventului.

III.4-7.
EXTRACŢIA PRIN MEMBRANE LICHIDE

În principiu, această tehnică constă în interpunerea unui strat de solvent, de grosimi diferite, între faza apoasă iniţială, din care se face extracţia (în care se află analitul), şi faza apoasă finală, în care se face ulterior re-extracţia. Stratul de solvent se comportă în acest caz ca şi o *membrană lichidă*, care poate fi stabilizată, fie prin utilizarea unor substanţe tensioactive, fie printr-o construcţie adecvată a echipamentului de separare.

Membranele lichide folosite în acest caz se pot obţine prin următoarele procedee:

- emulsionare – presupune formarea unor emulsii prin amestecarea intensă a solventului organic cu soluţia apoasă din care are loc re-extracţia (centrifugare 5000-10.000 rpm), urmată de dispersia acestei emulsii, în condiţii blânde de agitare (200-400 rpm) în faza apoasă din care se extrage solutul (analitul);
- înglobarea solventului organic în porii unui material polimeric hidrofob (sau în interiorul unui material fibros);
- utilizarea unor echipamente de extracţie de construcţie specială - cu cilindri concentrici, în formă de „U" – când se obţin aşa-numitele *membrane lichide libere*.

În practica de laborator, cele mai utilizate sunt membranele obţinute pe suporturi solide, datorită avantajelor pe care le oferă: sunt uşor de obţinut; elimină practic total pericolul amestecării solventului cu fazele apoase; suprafaţa dintre fazele sistemului de extracţie este mare şi poate fi controlată; nu necesită existenţa unei diferenţe de densitate în faze.

Modelul sistemelor de extracţie cu membrane lichide l-a constituit sistemele biologice, unde unii ionofori naturali au capacitatea de a transporta anumiţi ioni prin membranele celulare. Plecând de la această reprezentare, studii experimentale au arătat că adăugarea în membrana lichidă a unor extractanţi, denumiţi în acest caz agenţi purtători, determină creşterea gradului de extracţie al solutului din faza apoasă iniţială către faza apoasă finală, iar mecanismul de extracţie [*figura III.38*] decurge, de cele mai multe ori, prin intermediul unor etape elementare similare cu cele evidenţiate în cazul extracţiei reactive.

Eficienţa separării prin membrane lichide depinde de trei factori:

(i) pH-ul celor două faze apoase (determină forma, disociată sau nedisociată, sub care se găseşte solutul) – permite obţinerea unei eficienţe mari a separării pentru diferenţe mici ale valorilor pH-ului celor două soluţii apoase;

(ii) tipul agentului purtător (facilitează transportul solutului prin membrana lichidă);

(iii) concentraţia agentului purtător – selectivitatea separării poate fi îmbunătăţită prin utilizarea unor concentraţii mici de agent purtător, în condiţiile unei agitări intense a soluţiilor apoase iniţiale şi finale.

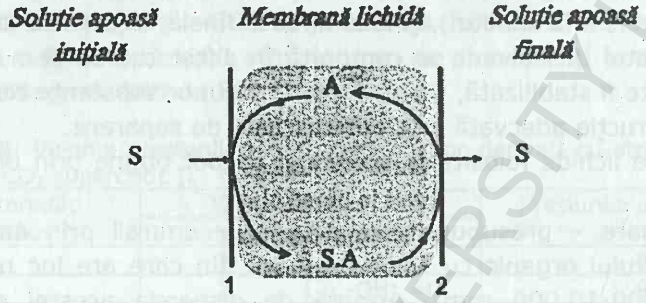


Figura III.38. Reprezentarea schematică a mecanismul extracţiei printr-o membrană lichidă (A-agentul purtător; S-solutul).

Extracţia prim membrane lichide poate fi utilizată pentru separarea unor acizi carboxilici şi aminoacizi, dar poate facilita şi unele reacţii enzimatice. Astfel, cu ajutorul membranelor lichide au fost separaţi o serie de acizi carboxilici (acid formic, acid acetic, acid propionic, acid n-butiric, acid lactic, acid fenilacetic, acid citric etc.), utilizându-se agenţi purtători de tipul derivaţilor organofosforici şi aminelor înalt moleculare (de exemplu: TOPO, alamine 336, Amberlite LA-2). Mecanismul de extracţie este redat schematic în *figura III.39*.

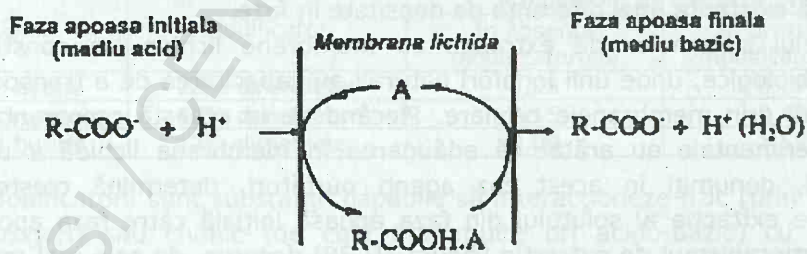


Figura III.39. Mecanismul de extracţie prin membrane lichide a unui acid carboxilic. (A-agent purtător din clasa aminelor înalt moleculare).

Gradul de extracţie al acidului carboxilic va depinde de pH-ul celor două faze apoase (faza apoasă iniţială trebuie să fie acidă, pentru a asigura ionizarea acidului carboxilic, în timp ce faza apoasă finală trebuie să fie bazică, pentru a permite recuperarea acidului carboxilic extras) şi de bazicitatea aminei înalt moleculare utilizate ca agent purtător.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul extracţiei aminoacizilor în astfel de sisteme cei mai utilizaţi agenţi purtători sunt de tipul eterilor-coronă şi al sărurilor aminelor înalt moleculare. Dacă în sistemul de extracţie agentul purtător este de tipul eterilor-coronă, atunci mecanismul de extracţie decurge prin formarea unui aduct în membrana lichidă, proces însoţit de transportul unui contraion [*figura III.40*]. Contraionul care însoţeşte aminoacidul în procesul de transport prin membrană este ales astfel încât aciditatea acestuia să fie de acelaşi ordin de mărime cu cea a aminoacidului extras (frecvent utilizat este ionul picrat).

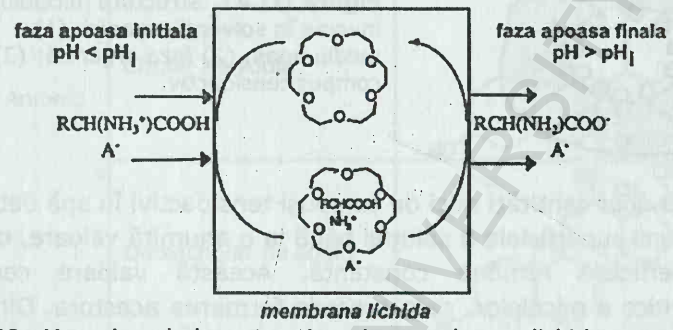


Figura III.40. Mecanismul de extracţie prin membrane lichide a aminoacizilor cu agenţi purtători de tipul eterilor-coronă.

Pentru ca extracţia în aceste sisteme să decurgă cu o eficienţă maximă este necesar ca pH-ul soluţiei apoase iniţiale să fie acid şi mai mic decât pH-ul punctului izoelectric al aminoacidului (iniţial aminoacidul să fie sub formă cationică), iar pH-ul soluţiei apoase finale să fie bazic şi mai mare decât pH-ul punctului izoelectric (aminoacidul să fie sub formă anionică).

III.4-8.
EXTRACŢIA PRIN MICELE INVERSE

III.4-8.1.
MICELELE INVERSE

O micelă inversă reprezintă o asociaţie sferică de molecule de compuşi tensioactivi formată într-un solvent nepolar şi care incorporează un mediu apos [*figura III.41*]. Grupările polare (ionizabile) ale compuşilor tensioactivi sunt orientate către interiorul asociaţiei sferice, formând un „miez" polar, în timp ce catena alifatică este orientată către solventul organic. O astfel de orientare este inversă faţă de orientarea micelelor formate de compuşii tesnioactivi în apă, de aici şi denumirea de *micele inverse*.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Aceste sisteme sunt omogene şi stabile din punct de vedere temodinamic şi, datorită polarităţii mediului intern al acestor asociaţii, micelele inverse pot solubiliza compuşi polari într-un mediu cu polaritate redusă. Din acest motiv sistemele de extracţie prin micele inverse sunt utilizate pentru extracţia unor compuşi insolubili şi instabili în solvenţi organici (de exemplu: aminoacizii, proteine, enzime, complecşi organo-minerali etc.).

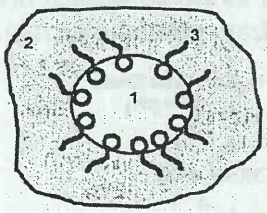


Figura III.41. Structura micelelor inverse în solvenţi organici. (1) mediu apos; (2) faza organică; (3) compus tensioactiv.

Adăugarea unor cantităţi mici de compuşi tensioactivi în apă determină o scădere a tensiunii superficiale a soluţiei până la o anumită valoare, după care tensiunea superficială rămâne constantă. Această valoare corespunde concentraţiei critice a micelelor, care precede formarea acestora. Din această cauză, pentru obţinerea unui sistem de extracţie prin micele inverse, concentraţia agentului tensioactiv trebuie să fie mai mare decât concentraţia critică. Pe de altă parte, în formarea micelelor inverse, compuşii tensioactivi utilizaţi trebuie să fie compatibili cu sistemele în care urmează a se face extracţia. Compuşii tensioactivi frecvenţi utilizaţi la obţinerea micelelor inverse sunt prezentaţi în *tabelul III.30*.

Micelele au o formă cilindrică sau elipsoidală, iar procesul de formare a acestor asociaţii se poate scrie:

$$m\,S \rightleftharpoons S_m \qquad \text{(III.129)}$$

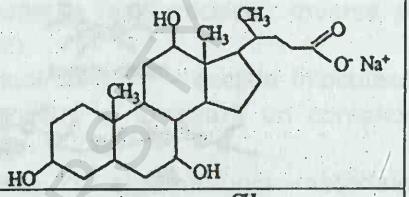
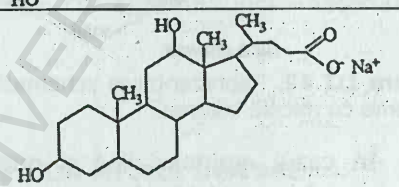
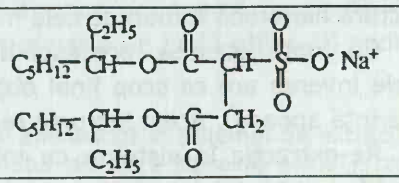
în care: S – agentul tensioactiv; m – numărul mediu de agenţi tensioactivi dintr-o asociaţie micelară.

III.4-8.2. MECANISMUL EXTRACŢIEI PRIN MICELE INVERSE

Procesul de extracţie a unui solut (aminoacizi, proteine, enzime etc.) în sisteme cu micele inverse are loc prin intermediul a trei etape elementare succesive:

- formarea micelelor inverse şi includerea solutului;
- difuzia solutului către interfaţa de separare dintre faze;
- difuzia micelelor inverse în interiorul fazei organice.

Tabelul III.30. Principalii agenţi tensioactivi utilizaţi pentru extracţia în sisteme cu micele inverse.

Natura mediului	Agent tensioactiv		
	Tipul	Denumirea	Structura
Mediu apos	Anionic	Dodecilsulfatul de sodiu	$C_{12}H_{25}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O^{-}Na^{+}$
		Cholat de sodiu	
		Deoxicholat de sodiu	
	Neionic	Laurildimetilaminooxid	$C_{12}H_{25}-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{N}}\rightarrow O$
	Cationic	Bromură de cetiltrimetilamoniu	$C_{16}H_{33}-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{N^{+}}}-CH_3$ Br^{-}
Mediu organic	Anionic	di-izo-octil-sulfosuccinatul de sodiu	

Mecanismul unui proces de extracţie prin micele inverse este redat schematic în *figura III.42*. Studiile experimentale au arătat că, mai ales în cazul moleculelor proteice, extracţia şi transportul acestora în faza organică are loc prin intermediul interacţiunilor electrostatice puternice care se stabilesc între solut şi micelele inverse formate în sistem. Pe baza acestor considerente, este de aşteptat ca coeficientul de distribuţie a solutului în astfel de sisteme să depindă, atât de pH-ul fazei apoase, cât şi de tăria ionică a

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

soluţiei. De asemenea, condiţiile de extracţie trebuiesc alese astfel încât micelele formate în sistem să izoleze molecule individuale de solut (analit), evitând astfel formarea în faza apoasă a unor „agregate" (prin interacţiunii intermoleculare), care duc la scăderea eficienţei de extracţie.

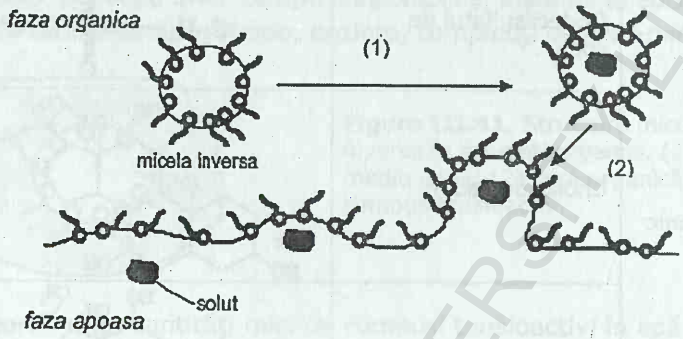


Figura III.42. Reprezentarea schematică a mecanismului de extracţie a unui solut în sisteme cu micele inverse.

În cazul aminoacizilor şi proteinelor, alegerea valorii pH-ului soluţiei apoase se face astfel încât sarcina netă a acestor compuşi să fie contrară celei a grupărilor ionizabile ale compusului tensioactiv. Pe de altă parte, creşterea tăriei ionice a fazei apoase (prin adăugarea unui electrolit indiferent în concentraţie mare, de exemplu - NaCl) determină reducerea eficienţei de extracţie, datorită diminuării tăriei interacţiunilor dintre moleculele analitului şi grupările ionizabile ale compusului tensioactiv (din alcătuirea micelelor).

Un alt factor important pentru obţinerea unor randamente de extracţie mari este caracterul hidrofob sau hidrofil al moleculelor extrase. Astfel, moleculele cu structură hidrofilă sunt incorporate cu uşurinţă în interiorul micelelor inverse (fiind astfel mai uşor de transportat), pe când cele cu structură hidrofobă rămân de cele mai multe ori la interfaţa micelelor.

Cu toate acestea, procesul de separare prin extracţie în sisteme cu micele inverse are ca scop final obţinerea solutului într-o fază accesibilă (de preferinţă apoasă). Acest lucru se realizează prin re-extracţie.

Re-extracţia în sisteme cu micele inverse este un proces relativ lent datorită rezistenţei interfazice mari. Din această cauză trecerea moleculelor (în special a celor voluminoase) din faza micelelor inverse într-o soluţie apoasă adecvată se poate realiza prin:

- Creşterea temperaturii – are loc distrugerea fazelor organice care conţin micelele inverse şi se formează o fază apoasă distinctă în care sunt concentrate moleculele extrase; ulterior acestea pot fi separate prin centrifugare. Utilizarea acestui procedeu depinde de structura compusului extras şi trebuie corelat cu labilitatea termică a acestuia.

• Modificarea pH-ului – valoarea pH-ului are o influenţă deosebită asupra rezistenţei interfazice, deoarece acest parametru controlează numărul grupărilor ionizabile ale moleculei analitului şi implicit viteza de re-extracţie. Trebuie să se aibă în vedere şi faptul că modificarea pH-ului poate cauza degradarea unor molecule (exemplu: proteine) sau pierderea activităţii unora dintre enzimele extrase.

• Adăugarea unor cantităţi mari dintr-un solvent organic (cel mai des utilizat este acetatul de etil) – duce la distrugerea fazei micelelor inverse şi astfel la eliberarea moleculelor de solut (analit).

• adăugarea unei soluţii care conţine ioni de Ca^{2+} - aceştia înlocuiesc ionii de Na^{+} din structura compusului tensioactiv şi formează un complex hidrofob cu molecula compusului tensioactiv.

• Deshidratarea fazei de micele inverse cu ajutorul unor materiale absorbante (de exemplu: site moleculare).

III.4-8.3.
APLICAŢII ALE SISTEMELOR DE EXTRACŢIE PRIN MICELE INVERSE

Extracţia în sisteme cu micele inverse este utilizată în special pentru solubilizarea într-o fază organică a compuşilor organici (aminoacizi, proteine, enzime, complecşi organo-minerali etc.). În cazul extracţiei aminoacizilor se pot utiliza următoarele sisteme prin micele inverse:

• clorura de dodecil-trimetilamoniu / amestec (heptan şi heptanol)

• sulfosuccinatul de bis(2-etilhexil) sodiu / izo-octan,

la o valoare a pH-ului fazei apoase între 6,0 - 6,5. În aceste sisteme este necesară o agitare intensă a fazelor, iar emulsia rezultată se separă între 2 - 6 zile. Valorile coeficienţilor de distribuţie a unor aminoacizi, obţinute la extracţia în sistemul: soluţie apoasă / sulfosuccinatul de bis(2-etilhexil) sodiu / izo-octan sunt prezentaţi în *tabelul III.31*.

Tabelul III.31. Coeficienţi de distribuţie ai unor aminoacizi în sistemul de extracţie prin micele inverse: soluţie apoasă / sulfosuccinatul de bis(2-etilhexil) sodiu / izo-octan [*L. Tofan, 2007*].

Aminoacid	$D_{aminoacid}$
Valină	4,60
Tirosină	9,00
Fenilglicină	16,81
Izoleucină	17,02
Metionină	19,22
Leucină	26,10
Fenilalanină	89,31
Triptofan	238,10

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acest procedeu oferă posibilitatea separării selective a aminoacizilor care au valori diferite ale pH-ului punctului izoelectric, deoarece pH-ul fazei apoase determină sarcina netă a aminoacidului şi astfel interacţiunea acestuia cu grupările ionizabile ale compusului tensioactiv.

Pentru creşterea randamentului de separare sau pentru stabilizarea interfeţei dintre faza apoasă şi cea organică (care conţine micele inverse), unele sisteme de extracţie prin micele inverse au fost cuplate cu tehnici membranare. În acest caz, membranele solide pot fi utilizate pentru imobilizarea interfeţei între două soluţii diferite, sau chiar pentru adăugarea unui strat de solvent organic între două faze apoase [*figura III.43*].

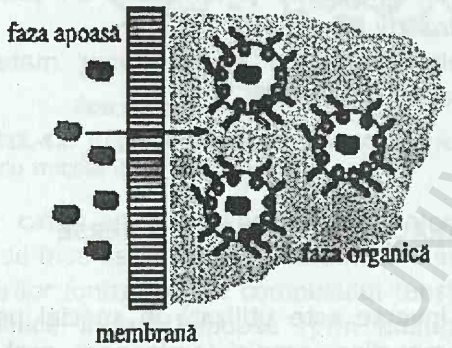


Figura III.43. Sisteme de extracţie combinate: micele inverse – membrane solide [*L. Tofan, 2007*].

Utilizarea membranelor în aceste sisteme combinate permite obţinerea unor interfeţe cu arii mult mai mari (10^4 m^2/m^3) şi împiedică dispersia soluţiilor lichide. Stabilizarea şi localizarea interfeţei de separare dintre faza apoasă şi cea a micelelor inverse depind de diferenţa de presiune dintre cele două faze şi de depunerea pe suprafaţa membranei a unor compuşi insolubili (pot bloca difuzia solutului). Eliminarea acestor depuneri şi reînnoirea suprafeţei de contact dintre faze se pot face prin creşterea presiunii fazei care nu umezeşte membrana.

În funcţie de natura membranei, aceasta poate fi umectată fie de soluţia apoasă, fie de solventul organic. Dacă, de exemplu – membrana este hidrofobă (este umezită de solventul organic), pentru a evita trecerea acestuia prin membrană trebuie ca presiunea exercitată de soluţia apoasă să fie mare. Însă o presiune prea ridicată poate favoriza intrarea soluţiei apoase în porii membranei umeziţi cu solvent organic, iar eficienţa de extracţie a sistemului considerat scade.

Datorită dificultăţilor de ordin practic în obţinerea diferenţei de presiune adecvată, sistemele de extracţie combinate micele inverse–membrane solide sunt puţin folosite deocamdată în procesele de separare a moleculelor, însă poate fi o soluţie de perspectivă pentru realizarea unor separări selective.

BUCHAREST NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

III.4-9.
CONCENTRAREA PRIN EXTRACŢIE

Concentrarea elementelor simultan cu separarea lor prin extracţie permite mărirea sensibilităţii metodelor instrumentale de analiză şi eliminarea, în bună măsură, a interferenţelor elementelor coprezente. Alegând judicios sistemul de extracţie se asigură o eficacitate bună a concentrării. Este necesară o selecţionare atentă a condiţiilor experimentale: solventul organic, reactivul, pH-ul soluţiei apoase, agenţii de mascare, aparatura etc.

Concentrarea microelementelor prin extracţie lichid-lichid se poate realiza, fie prin extracţia acestora în faza organică (elementele în proporţie majoră rămânând în faza apoasă), fie invers. Ambele procedee prezintă şi avantaje, şi dezavantaje.

Extracţia se utilizează, atât în sensul unei concentrări absolute, respectiv trecerea substanţei dintr-un volum mare într-un volum mic de soluţie, cât şi în sensul unei concentrări relative, respectiv prin modificarea favorabilă a raportului dintre macro- şi micro-componenţi. Combinarea celor două procedee poate conduce la metoda cea mai raţională, care furnizează un factor de recuperare avantajos şi rezultate analitice bune. În unele cazuri, se efectuează concentrarea pe grupe de impurităţi.

Procedeele de concentrare prin extracţie pot fi cuplate cu anumite metode specifice de determinare a elementului separat. Uneori, natura organică a concentratului este avantajoasă, cazul utilizării flamfotometriei şi a spectrometriei de absorbţie atomică, care necesită pulverizarea directă a extractelor, mărindu-se astfel sensibilitatea determinărilor. În alte cazuri natura organică a concentratului trebuie evitată în determinarea ulterioară a analitului, ceea ce necesită mineralizarea extractului. Aceasta complică oarecum analiza şi poate fi urmată de probabilitatea unor pierderi şi / sau impurificări ale elementelor determinate.

Factorii care influenţează concentrarea prin extracţie

Prezenţa macrocomponenţilor. Componentul care este prezent în proba de lucru în proporţie majoră influenţează procesul de concentrare prin extracţie a microcomponenţilor chiar dacă acest componenet este inert. Influenţa electroliţilor impune considerarea forţei ionice, respectiv a activităţilor termodinamice în calculul coeficienţilor de extracţie.

(i) Macrocomponenţii (în general, sărurile inerte) pot deplasa echilibrul de extracţie într-un sens sau altul, în funcţie de de natura şi concentraţia lor. Astfel:

- Anionul electrolitului coprezent poate masca microcomponentul prin formarea de complecşi neextractibili – de exemplu inhibarea extracţiei cu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cloroform a ditizonatului auric în prezenţa NaCl; extracţia hidroxochinolaţilor de Cu, Fe, Mn, Pb scade în prezenţă de $Ca(NO_3)_3$ sau $(NH_4)_2SO_4$.

• sarea macrocomponentului poate induce un efect de salifiere care intensifică procesul de extracţie – exemple: extracţia 8-hidroxichinolatului de germaniu, care prezintă coeficient de extracţie superior în prezenţă de NH_4NO_3, KNO_3 sau $LiNO_3$; extracţia acetilacetonatului de scandiu în benzen este îmbunătăţită în prezenţa sărurilor de sodiu (perclorat, clorură, azotat).

(**ii**) Electroliţii pot influenţa parametrii cinetici ai proceselor de extracţie (prin efect salin secundar). Procesul de extracţie al chelaţilor are loc cu o viteză dependentă de cinetica reacţiei chimice şi de condiţiile experimentale.

(**iii**) Prezenţa macrocomponenţilor poate modifica poziţia curbei de extracţie a microelementului, în funcţie de pH – de exemplu: coeficientul de repartiţie al Ga la extracţia cu 8-hidroxichinoleină se realizează la valori mai ridicate ale pH-lui în prezenţa macrocantităţilor de Fe(III).

(**iv**) Macrocomponenţii pot influenţa extracţia microcomponenţilor (impurităţilor) prin substituirea în combinaţia complexă extractibilă. Considerarea valorilor constantelor de extracţie a mai multor elemente în ordinea lor crescătoare a condus la întocmirea seriilor de substituţie, în care fiecare element precedent substituie în complecşii corespunzători elementele ce urmează după el – de exemplu:

• pentru 8-hidroxichinolaţi:
$Fe^{3+} > Ga^{3+} > Cu^{2+} > Sc^{3+} > In^{3+} > Hg^{2+} > Al^{3+}$

• pentru cupferonaţi:
$Mo(VI) > Fe^{3+} > Ga^{3+} > Cu^{2+} > In^{3+} > Al^{3+}$

(**v**) În cazul concentrării relative a microelementelor, prin extracţia cantitativă a macroelementelor din faza apoasă, trebuie considerată influenţa reciprocă a elementelor.

• La extracţia acizilor complecşi ai metalelor se întâlneşte frecvent fenomenul de coextracţie – de exemplu: extracţia Fe(III) cu eter dietilic sau diizopropilic este însoţită de coextracţia elementelor In(III), Sn(IV), Sb(V). Apariţia fenomenului de coextracţie în sistemul menţionat se poate explica prin formarea unor asociaţii mixte în faza organică, care includ macro- şi microelementul de acelaşi tip ($H^+[FeCl_4]^-$; $H^+[InCl_4]^-$).

• La utilizarea solvenţilor cu constantă dielectrică mare se constată fenomenul invers, de inhibare a extracţiei microcomponentului, în prezenţa macroelementului extras, fenomen explicat prin disociere. Această situaţie duce la scăderea coeficientului de extracţie. Ipoteza inhibării extracţiei a fost verificată experimental la extracţia microcantităţilor de Zn, Co, In(III), Tl(III), Sb(V), în prezenţa şi absenţa macrocantităţilor de Fe(III) şi Ga(III), în funcţie de concentraţia HCl, utilizând ca solvenţi eterul β,β'-diclordietilic, alcoolul izoamilic sau n-butifosfatul.

BUCUR CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(**vi**) Concentraţia macrocomponentului influenţează valoarea coeficientului său de extracţie, implicit eficienţa separării şi a concentrării. Această dependenţă este corelată cu natura mediului, tipul combinaţiei extractibile, constanta dielectrică a solvenţilor, compoziţia fazei apoase şi alţi factori. Fenomenul de asociere a combinaţiei extractibile în faza organică duce la creşterea coeficientului de extracţie, spre deosebire de asocierea în faza apoasă, proces întâlnit la elementele uşor hidrolizabile. De exemplu: în cazul extracţiei macrocantităţilor de Fe(III) în eter dibutilic şi metilhexilcetonă – pentru primul solvent coeficientul de repartiţie al fierului creşte, iar pentru cetonă scade; extracţia Pu(IV) cu tributilfosfat din HNO_3 2 M al cărui coeficient de extracţie scade odată cu creşterea concentraţiei în U(VI).

Concentraţia microcomponentului. În cazul concentrării prin extracţie a microcomponentului este important orice factor de care depinde valoarea coeficientului său de extracţie. În general, acesta rămâne invariabil pentru concentraţiile microelementului < 10^{-3} M. Uneori însă se produc modificări şi în acest interval, în principal datorită disocierii compusului extractibil, care poate interveni când se foloseşte un solvent cu capacitate de ionizare ridicată. Aceasta are drept consecinţă variaţia coeficientului de extracţie în funcţie de concentraţia metalului. Exemplu: coeficienţii de extracţie ai Pb şi Zn cresc continuu odată cu scăderea concentraţiei metalului din soluţii clorhidrice, când se efectuează extracţia cu clorură de tetra-n-hexilamoniu sau ditizonă, în CCl_4 etc.

Concentrarea microimpurităţilor în grup, utilizând difenilditiocarbazona, a fost propusă de Fischer [citat după *E. Jercan, 1982*], care a introdus şi termenul de „concentrare prin extracţie". Acest reactiv reacţionează numai cu elementele cu afinitate pronunţată pentru sulf: Cu, Co, Ni, Pd, Zn, Cd, Hg, Bi etc., permiţând extracţia în funcţie de aciditatea fazei apoase. Conţinutul global de Bi, Co, Cu, Cd, Ni, Pb şi Zn în cromul pur s-a determinat prin extracţie în CCl_4 a ditizonaţilor şi determinarea fotometrică a ditizonatului de argint, obţinut printr-o reacţie de schimb. Un alt reactiv cu aplicaţii largi pentru concentrare în grup este 8-hidroxichinolina care extrage bine mai multe elemente, în funcţie de pH.

Concentraţia reactivului de extracţie. Concentrarea prin extracţie a microcomponentului este dependentă de cantitatea de reactiv introdusă în probă, în măsura în care coeficientul de extracţie al acestuia este diferit de cel al macrocomponentului. În cazul în care coeficientul de extracţie al microcomponentului este mai mare, se recomandă introducerea unei cantităţi substoichiometrice de reactiv raportată la macroelement, astfel încât microelementul se extrage cantitativ în timp ce macroelementul este extras în proporţie neglijabilă. În caz contrar, dacă se introduce reactiv în exces se extrage macrocomponentul, iar microcomponentul rămâne în faza apoasă. De

exemplu – o cantitate mică de cupferonă extrage în faza organică cloroformică microimpurităţile de Sn(IV), Sb(III), Mo(VI) şi Ga(III) din soluţia apoasă de indiu. Cu cât este mai mare diferenţa dintre constantele de extracţie, cu atât sunt mai eficiente separarea şi concentrarea.

Alegerea metodei de determinare a elementelor dintr-un concentrat depinde, în principal, de selectivitatea acesteia. Uneori este posibilă determinarea concomitentă a unui grup restrâns de elemente fără a afecta precizia şi durata analizei. Cel mai adesea se obţin rezultate bune numai după o separare riguroasă. Asocierea separării cu concentrarea şi cu metode de dozare de mare sensibilitate (cum sunt metodele spectrometrice sau radiometrice) conduce la exactităţi net superioare.

III.5.
SEPARAREA CU SCHIMBĂTORI DE IONI

Schimbul ionic este considerat în acest moment o operaţie chimică de bază, asemănător distilării, cristalizării, adsorbţiei, absorbţiei, extracţiei, osmozei sau altor metode de separare. Domeniul său principal de aplicare a fost şi a rămas tratarea apelor şi hidrometalurgia, însă schimbătorii de ioni sunt folosiţi pe scară relativ largă în diverse ramuri - chimia mediului, chimia alimentară şi alte ramuri de importanţă tehnologică - în fabricaţie, în analize şi în cercetare.

Schimbul ionic se referă la interacţiunea unei specii ionice aflată într-o soluţie apoasă de electrolit cu un material solid adsorbant. Acest proces se distinge însă de adsorbţia convenţională prin natura şi morfologia materialului adsorbant care, în majoritatea cazurilor, este o matrice polimeră organică funcţională („dinamică") sau o structură anorganică ce conţine grupe funcţionale capabile de schimb. Procesul de schimb ionic este foarte asemănător reacţiilor chimice de schimb (neutralizare, precipitare), de care se deosebeşte prin faptul că are loc în sistem heterogen bifazic schimbător de ioni - soluţie de electrolit şi se produce exclusiv pe suprafaţa adsorbantului solid.

Schimbul ionic implică înlocuirea ionilor din soluţia de analizat cu ioni de acelaşi semn care provin dintr-o fază solidă (schimbătorul de ioni), prin desfacerea şi formarea de noi legături ionice, fără modificări esenţiale de structură. Schimbul poate fi: cationic (dacă ionii implicaţi în proces sunt pozitivi) şi anionic (în cazurile în care ionii interschimbabili sunt negativi).

În încercarea de armonizare a formulărilor şi nomenclaturii utilizate în literatura de specialitate în domeniul schimbătorilor de ioni şi al separării prin schimb ionic, s-au propus următoarele definiţii:

BCU CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

• Schimbul ionic – schimbul echivalent de ioni între două sau mai multe specii ionizate localizate în faze diferite, dintre care cel puţin una este un schimbător de ioni, fără formarea unor noi tipuri de legături chimice.

• Schimbătorul de ioni – o fază (solidă – de cele mai multe ori, sau lichidă) ce conţine un purtător de sarcină electrică, insolubil şi osmotic inactiv.

III.5-1. SCHIMBĂTORII DE IONI

Schimbătorii de ioni sunt substanţe macromoleculare organice sau anorganice care conţin grupări funcţionale acide sau bazice puternice sau slab ionizate, capabile de schimb ionic cu soluţiile apoase. In sens general, schimbătorii de ioni sunt definiţi ca materiale solide care posedă grupări funcţionale fixe şi ioni mobili (contraioni) susceptibili de a fi înlocuiţi cu ioni de aceeaşi sarcină electrică din soluţiile cu care vin în contact. Chiar dacă şi în acest caz reţinerea speciilor ionice din soluţie se realizează pe o suprafaţă solidă, deosebirea fundamentală dintre procesul de schimb ionic şi cel de adsorbţie derivă din natura şi morfologia materialului adsorbant, care, în majoritatea cazurilor, este o matrice polimeră în a cărei structură există grupări funcţionale care au capacitate de schimb ionic [*figura III.44*].

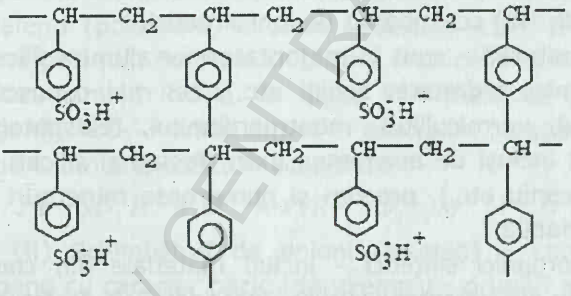


Figura III.44. Structura generală a unui schimbător de ioni sintetic.

În esenţă, un schimbător de ioni constă dintr-un suport inactiv (matrice polimeră, reţea cristalină sau o substanţă naturală modificată) pe care sunt fixate grupe funcţionale ionogene (grupe funcţionale active capabile să disocieze) [*figura III.44*]. Prezenţa grupelor funcţionale ionizabile conferă schimbătorului caracter de polielectrolit.

Prin disocierea grupelor funcţionale se formează două tipuri de ioni:

• Ioni ficşi - legaţi puternic de matrice (ancoraţi), care nu pot migra din faza în care sunt localizaţi în altă fază; aceştia determină încărcarea electrostatică pozitivă sau negativă a matricei;

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• Ioni mobili sau de schimb (numiţi contraioni) – care compensează sarcina ionilor ficşi şi care pot fi înlocuiţi cu ioni de aceeaşi sarcină din soluţia exterioară.

Grupele funcţionale active ale schimbătorilor de ioni pot avea caracter acid (-OH fenolic; -COOH; $-PO(OH)_2$ etc.), puternic acid ($-SO_3H$), slab bazic ($-NH_3$), bazicitate medie (grupele amino secundare şi terţiare) sau puternic bazic (bazele cuaternare de amoniu). Există şi schimbători de ioni care conţin baze cuaternare de fosfoniu sau grupe terţiare de sulfoniu. În funcţie de natura grupelor funcţionale active schimbătorii de ioni pot fi: (**i**) cationiţi – cei care pot ceda sau reţine cationi (în general, schimbătorii de ioni cu grupe funcţionale acide); (**ii**) anioniţi – cei care pot ceda sau reţine anioni (în general, schimbătorii de ioni cu grupe funcţionale bazice).

În prezent se cunosc un număr foarte mare de schimbători de ioni care se diferenţiază în funcţie de caracteristicile unităţilor componente: matrice, ioni ficşi şi contraioni. Particularităţiile schimbătorilor de ioni, determinate de complexitatea compoziţiei, de multitudine proprietăţilor şi dependenţa acestora de condiţiile fazei de soluţie, fac imposibilă o clasificare unică a acestor materiale. În mod curent în clasificarea schimbătorilor de ioni se iau în consideraţie următoarele criterii: natura matricei şi modul de obţinere; tipul ionilor ficşi şi al contraionilor; forma fizică şi gradul de dispersie; porozitatea.

După natura matricei se deosebesc: (**i**) schimbători anorganici (minerali); (**ii**) schimbători organici [*tabelul III.35*; *figura III.45*].

După modul de obţinere se pot deosebi: (**i**) schimbători de ioni naturali; (**ii**) schimbători de ioni artificiali; (**iii**) schimbători de ioni sintetici.

Schimbătorii anorganici naturali – sunt în majoritatea lor aluminosilicaţi cristalini (argile bentonitice, mice hidratate, zeoliţi etc.), cei mai cunoscuţi reprezentanţi fiind: glauconitul, vermicullitul, montmorillonitul, feldspatoizii ş.a. În această categorie sunt incluşi de asemenea oxizi, fosfaţi şi silicaţi ai unor metale (titan, calciu, zirconiu etc.), precum şi numeroase minereuri şi roci naturale de compoziţie variabilă.

Schimbătorii de ioni anorganici sintetici - includ materiale din clasa zeoliţiilor, sărurilor greu solubile ale heteropoliacizilor, ferocianurilor, fosfaţilor, hidroxizilor, oxizilor, sulfurilor unor metale (zirconiu, aluminiu, fier, titan etc.).

Schimbătorii de ioni organici naturali – sunt cărbunii de pământ tineri (lignitul, turba), celuloza etc. Pentru mărirea eficacităţii matricilor organice naturale, acestea au fost supuse unor tratamente chimice complexe, care au condus la obţinerea schimbătorilor de ioni organici artificiali (cărbune sulfonat, schimbători pe bază de celuloză, dextran, chitină, chitosan etc.).

Schimbătorii de ioni organici sintetici – şi-au găsit cele mai numeroase întrebuinţări. Circa 80 ÷ 90 % din schimbătorii comerciali sunt produse sintetice macromoleculare de policondensare sau de polimerizare, cu caracter de

polielectrolit. Cel mai adesea, sunt copolimeri stiren-divinilbenzen, pe care sunt grefate grupările funcţionale. Sunt insolubili în apă datorită structurii tridimensionale dar capabili să se îmbibe cu apa şi să realizeze schimbul între ionii soluţiei şi cei din structura chimică a schimbătorului. Aceşti schimbători sunt cunoscuţi şi sub numele de răşini schimbătoare de ioni.

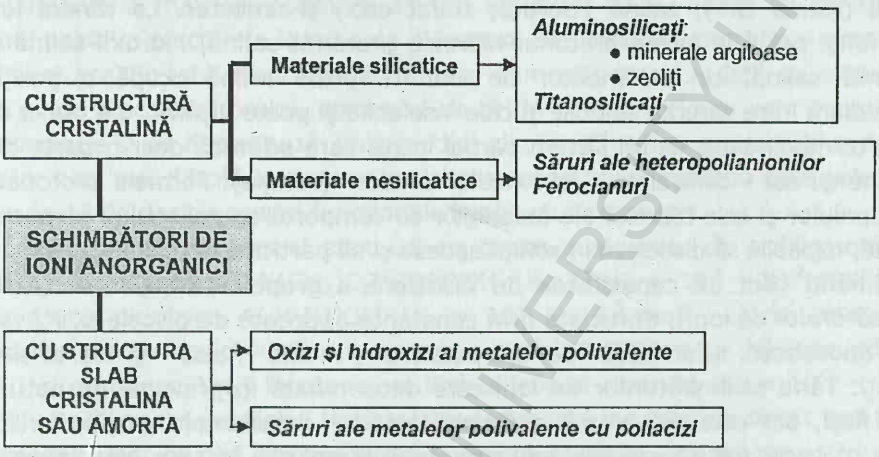


Figura III.45. Clasificarea relativă a schimbătorilor de ioni anorganici.

În funcţie de semnul sarcinii contraionilor se deosebesc:

(i) Schimbători de cationi (cationiţi) – conţin în structura lor grupe funcţionale cu caracter acid (sulfonice, carboxilice etc); aceştia sunt anioni polivalenţi (polianioni) a căror încărcare este compensată de contraioni cu sarcină pozitivă. Formula chimică a unui cationit sulfonic este de forma $R\text{-}SO_3^-H^+$ (sau simplu R-SH), în care: R - matricea polimeră; $-SO_3^-H^+$ - grupa ionogenă; $-SO_3^-$ - anion fix; H^+ - contraion ce poate fi schimbat cu cationi din soluţia exterioară conform echilibrului:

$$zR-SO_3^-H^+ + M^{z+} \leftrightarrow (R-SO_3^-)_z M^{z+} + z.H^+ \qquad \text{(III.130)}$$

(ii) Schimbători de anioni (anioniţi) – conţin în structura lor grupe ionogene cu caracter bazic (de exemplu - grupări aminice) şi pot fi priviţi drept cationi polivalenţi (policationi) compensaţi de contraioni cu sarcină negativă. Formula chimică a unui anionit cu grupare cuaternară de amoniu se reprezintă astfel: $RN(CH_3)_3]^+OH^-$ (sau R-OH), în care: R - matricea polimeră; $-N(CH_3)_3]^+OH^-$ - grupa ionogenă, $-N(CH_3)_3]^+$ - cation fix; OH^- - contraion. Schimbul anionic este reprezentat de echilibrul:

$$RN(CH_3)_3]^+OH^- + A^- \leftrightarrow RN(CH_3)_3]^+A^- + HO^- \qquad \text{(III.131)}$$

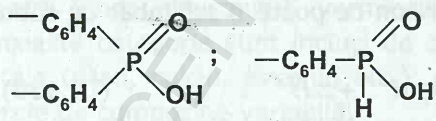
(iii) Schimbători amfoteri (amfoliţi) – numiţi şi schimbători de ioni bipolari, conţin în aceeaşi unitate structurală, atât grupe acide, cât şi bazice şi au capacitatea de a schimba cationi sau anioni în funcţie de pH-ul mediului.

Proprietăţi amfotere, dar şi complexante, posedă şi schimbătorii de ioni cu grupe funcţionale chelatice (schimbători de ioni chelatizanţi).

În funcţie de natura contraionilor se cunosc numeroase forme ionice ale schimbătorilor de ioni. Astfel, cationiţii se pot afla în formă protonată (forma H^+), salină (sare de sodiu, calciu etc.), cât şi de amestec, iar anioniţii – în formă hidroxil (forma OH^-), salină (clorură, sulfat etc.) şi amestec. La rândul lor, poliamfoliţii pot fi în formă protonat-hidroxil, protonat-salină, hidroxil-salină şi în formă salină. Un schimbător de ioni în formă salină ocupă o poziţie intermediară între sărurile solubile şi cele insolubile şi poate fi privit, din punct de vedere termodinamic, ca un sistem parţial închis care schimbă doar o parte din componenţii săi - contraionii - cu mediul exterior (soluţia). Formele protonate ale cationiţilor şi cele hidroxil ale anioniţilor se comportă ca poliacizi şi respectiv polibaze, capabile să disocieze în soluţii apoase şi să participe la schimb de ioni.

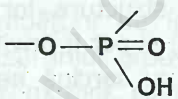
Ţinând cont de capacitatea de disociere a grupelor funcţionale (tăria schimbătorului de ioni), apreciată prin constanta aparentă de disociere, K_a sau K_b, se deosebesc: schimbători de ioni puternic -, mediu -, slab - şi foarte slab disociaţi. Tăria schimbătorilor de ioni este determinată în principal de natura ionilor ficşi, dar este influenţată şi de alţi factori – de exemplu, poziţia ionilor ficşi pe matrice, natura matricei sau proprietăţile soluţiei în care este imersat schimbătorul.

Clasificarea cationiţilor după valorile K_a este suficient de riguroasă. Astfel, din categoria cationiţilor puternic acizi fac parte cei conţinând grupe sulfonice - SO_3H legate pe un inel benzenic, în general un radical hidrocarbonat aromatic, ($K_a \leq 10^{-1} \div 10^{-2}$ moli/L). Cationiţii cu grupe funcţionale fosfinice şi fosfonice sunt de tărie medie, dacă disocierea are loc în prima treaptă, şi slab acizi, dacă are loc disocierea în treapta a doua:

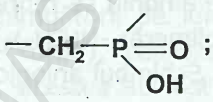


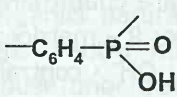
;

($K_a = 10^{-3} - 10^{-5}$ moli / L)



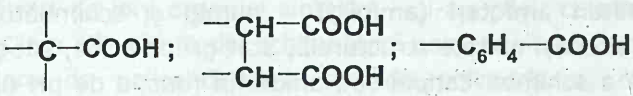
($K_{a.1} = 10^{-5}$ mol / L; $K_{a.2} = 10^{-9}$ mol / L)



;


($K_{a.1} = 10^{-3} - 10^{-4}$ moli / L)
($K_{a.2} = 10^{-7}$ moli / L)

Din grupa cationiţilor slab acizi fac parte şi schimbătorii de ioni cu grupe carboxilice ($K_a = 10^{-5} - 10^{-7}$ moli / L):



Cationiţi foarte slab acizi sunt cei fenolici conţinând grupe - C_6H_4OH (K_a = 10^{-10} moli / L) şi cei sulfhidrici cu grupe -SH (K_a > 10-10 moli / L).

Caracteristic pentru toţi schimbătorii cu grupe funcţionale acide este faptul că sunt mult mai slabi decât analogii lor simpli (acizii minerali sau organici corespunzători). Această comportare se explică prin influenţa depolarizantă a matricei polimere asupra legăturii –O-H, odată cu scăderea sarcinii pozitive efective a ionului de hidrogen. Schimbătorii de cationi puternic acizi sunt practic total disociaţi într-un larg domeniu de pH; odată cu scăderea tăriei acide a schimbătorului, domeniul de pH în care disocierea este completă se restrânge şi se deplasează spre mediul alcalin. Clasificarea anioniţilor după tăria lor este mai dificilă, deoarece bazicitatea acestor schimbători este puternic dependentă de poziţia grupei funcţionale în structura matricei.

Anioniţii puternic bazici sunt cei cu grupe cuaternare de alchilamoniu - $N(CH_3)_3]^+OH^-$ (tip 1) şi -$[N(CH_3)C_2H_4OH]^+OH^-$ (tip 2) (K_b = 10^{-1} – 10^{-2} moli / L) şi cu grupe piridinice -$C_5H_5N]^+OH^-$ (K_b = 10^{-2} – 10^{-3} moli / L). În categoria anioniţilor mediu bazici intră cei cu grupe aminice terţiare (= N), secundare (=NH) şi primare (-NH_2) legate la un lanţ alifatic al matricei (K_b = 10^{-3} – 10^{-5} mol/L). Dacă grupele aminice terţiare sau secundare sunt legate direct sau prin intermediul unor grupări metilenice de un radical aromatic, anioniţii respectivi sunt slab bazici (K_b = 10^{-6} - 10^{-9} moli / L). Dintre anioniţii foarte slab bazici se menţionează cei conţinând grupări piridinice -C_5H_4N (K_b = 10^{-9} – 10^{-10} moli / L) sau grupări aminice primare legate direct de un inel aromatic -$C_6H_4NH_2$ (K_b > 10^{-10} moli / L).

Anioniţii puternic şi mediu bazici sunt mai tari decât analogul simplu, baza slabă NH_3 (K_b = 1,8 .10^{-5} moli / L), în timp ce anioniţii slabi şi foarte slabi bazici sunt mult mai slabi decât NH_3. În cazul anioniţilor se verifică următoarea regulă: bazicitatea schimbătorului creşte odată cu mărirea distanţei dintre grupa funcţională şi inelul aromatic sau heterociclic din structura matricei. Pe măsura scăderii bazicităţii schimbătorului, domeniul de pH în care are loc disocierea grupelor funcţionale se diminuează şi se deplasează spre mediul acid.

După forma exterioară şi gradul de dispersie, schimbătorii de ioni se clasifică în: (**i**) schimbători de ioni granulari (granule sferice sau de formă neregulată); (**ii**) schimbători de ioni pulbere; (**iii**) schimbători de ioni fibroşi. De o formă special sunt schimbătorii de ioni lichizi şi membranele schimbătoare de ioni.

In funcţie de porozitate, schimbătorii de ioni pot fi:

(**i**) Schimbători de ioni microporoşi, pentru care accesul ionilor de schimb se face prin „canale" de dimensiuni moleculare (micropori) a căror configuraţie este determinată în principal de structura chimică a matricei dar şi de starea de solvatare a schimbătorului. Răşinile de acest tip se mai numesc

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

adeseori gel, standard sau pseudoporoase. Schimbătorii cu structură regulată a matricei şi distribuţie uniformă a legăturii transversale dintre lanţurile polimere se numesc izoporoşi: ei se deosebesc de cei uzuali (standard) printr-o rezistenţă mecanică superioară.

(ii) Schimbători de ioni macroporoşi, caracterizaţi printr-o structură spongioasă şi prezenţa unor pori trecere (tranziţie) permanenţi, cu diametrul de ordinul a zeci până la sute de nanometri (se obţin prin introducerea unor agenţi porogeni sau a unor aditivi în procesul de polimerizare a răşinii). Dacă diametrul acestor pori nu depăşeşte 100 nm, schimbătorii se numesc mezoporoşi. Răşinile macroporoase sunt deosebit de stabile la acţiunea agenţilor externi (mecanici, termici) şi asigură viteze superioare la schimbul ionilor voluminoşi, comparativ cu răşinile microporoase.

Schimbătorii de ioni pot fi clasificaţi şi în funcţie de numărul tipurilor de grupări ionogene prezente în structura acestora: (i) schimbători de ioni monofuncţionali; (ii) schimbători de ioni polifuncţionali (conţin tipuri diferite de grupe funcţionale). Comportamentul unui schimbător de ioni polifuncţional este similar cu cel al unui amestec de schimbători de ioni monofuncţionali.

Alături de polimerii schimbători de ioni, în ultimii ani au căpătat o largă răspândire schimbătorii complexanţi (cel mai adesea chelatizanţi) şi schimbătorii redox (schimbători de electroni). La unii reprezentanţi ai acestor tipuri de schimbători funcţiile de schimb ionic se reduc practic în totalitate, ei fiind folosiţi în scopul unic al proceselor de complexare sau redox.

III.5-2.
MECANISMUL SCHIMBULUI IONIC

Schimbul ionic implică substituţia unui contraion cu un alt ion, prin desfacerea unei legături ionice şi formarea altei legături ionice, fără modificări esenţiale în structură [*figurile III.46-47*]. Mecanismul de separare prin schimb ionic este guvernat de reacţiile chimice de dublu schimb care se produc într-un sistem eterogen: schimbător de ioni – soluţie de electrolit. Schimbul ionic este un proces stoichiometric şi reversibil care se bazează pe legile electroneutralităţii: contraionii din schimbătorul de ioni sunt înlocuiţi cu o cantitate echivalentă de ioni cu aceeaşi sarcină din soluţie.

În general, reacţia de schimb dintre doi ioni A (de sarcină z_A) şi B (cu sarcina z_B) se reprezintă schematic sub una din următoarele forme:

$$z_A R_{z_B} B + z_B A^{z_A} \rightleftharpoons z_B R_{z_A} A + z_A B^{z_b} \qquad \text{(III.132.)}$$

$$z_A \overline{B^{z_B}} + z_B A^{z_A} \rightleftharpoons z_B \overline{A}^{z_A} + z_A B^{z_B} \qquad \text{(III.133)}$$

în care: R şi simbolul barat indică faza schimbător de ioni.

Schimbul cationic poate fi reprezentat ca o reacţie chimică eterogenă de forma:

$$RH + Me^+ \leftrightharpoons RMe + H^+ \qquad \text{(III.134)}$$

sau în formă ionică:

$$\overline{H}^+ + Me^+ \leftrightharpoons \overline{Me}^+ + H^+ \qquad \text{(III.135)}$$

în care: R - matricea polimeră purtătoare de sarcini electrice fixe; H şi RMe - cationit în formă protonată şi salină; $\overline{H}^+$ şi H^+ - ioni de hidrogen în faza solidă şi respectiv soluţie; $\overline{Me}^+$ şi Me^+ - ioni de metal în faza solidă şi în soluţie.

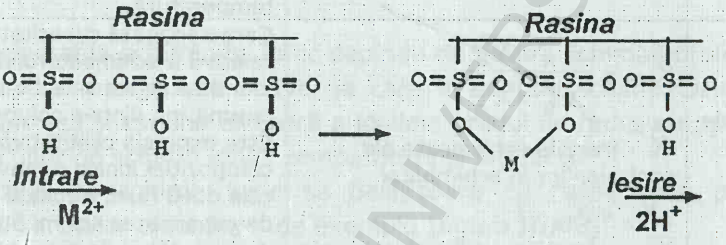


Figura III.46. Reprezentarea schematică a procesului de schimb ionic.

În mod asemănător, reprezentarea schimbului anionic poate lua una dintre următoarele forme :

$$ROH + X^- \leftrightharpoons RX + OH^- \qquad \text{(III.136)}$$

$$\overline{OH}^- + X^- \leftrightharpoons \overline{X}^- + OH^- \qquad \text{(III.137)}$$

în care: ROH şi RX - indică anionitul în forma hidroxil şi salină; $\overline{X}^-$ şi X^- - anioni în fază solidă şi soluţie; $\overline{OH}^-$ şi OH^- - ioni hidroxil în faza de schimbător şi respectiv soluţie.

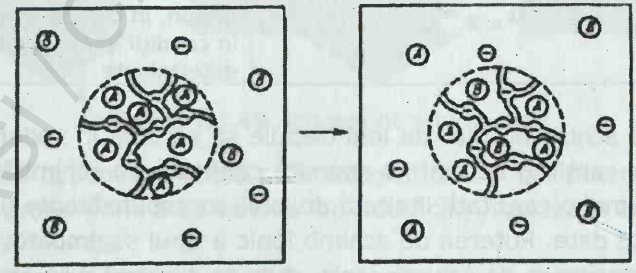


Figura III.47. Reprezentarea schematică a schimbului ionic: (a) starea iniţială; (b) starea finală [*M. Macoveanu et al., 2002*].

Pentru descrierea cantitativă a procesului de schimb ionic se utilizează, în mod frecvent, mărimile sistematizate în *tabelul III.32*.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul III.32. Mărimi caracteristice procesului de schimb ionic

Mărimea	Relaţia de definiţie	Semnificaţia
Constanta termodinamică de echilibru, K	$K=\frac{\overline{a}_A^{z_B}\cdot a_B^{z_A}}{\overline{a}_B^{z_A}\cdot a_A^{z_B}}=\frac{\overline{C}_A^{z_B}\cdot C_B^{z_A}}{\overline{C}_B^{z_A}\cdot C_A^{z_B}}\cdot\frac{\overline{f}_A^{z_B}\cdot f_B^{z_A}}{\overline{f}_B^{z_A}\cdot f_A^{z_B}}$ a, $\overline{a}$ = activitatea ionilor în soluţie şi respectiv în faza de schimbător; C, $\overline{C}$ - concentraţiile ionilor în soluţie şi în faza solidă; f, $\overline{f}$ - coeficienţii de activitate corespunzători	Constanta termodinamică de echilibru nu furnizează informaţii asupra poziţiei echilibrului de schimb ionic, în condiţii experimentale determinate. Este dificil de estimat din cauza inexistenţei unor metode independente de determinare a coeficienţilor de activitate în faza de schimbător de ioni. Este puternic dependentă de temperatură.
Coeficientul de selectivitate, $K_{A/B}$ (sau K_A^B)	$K_{A/B}=\frac{\overline{X}_A^{z_B}\cdot X_B^{z_A}}{\overline{X}_B^{z_A}\cdot X_A^{z_B}}$ $\overline{X}$ - fracţiile echivalente ale contraionilor în schimbător ; $\overline{X}_A+\overline{X}_B=1$ X - fracţiile echivalente ale aceloraşi ioni în faza soluţie; $X_A + X_B = 1$	Caracterizează capacitatea relativă a schimbătorului de ioni de a reţine selectiv un anumit ion dintr-o soluţie dată. Este expresia cantitativă a compoziţiei ionice relative în cele două faze. Depinde atât de capacitatea schimbătorului de ioni, cât şi de concentraţia totală a soluţiei.
Coeficientul de distribuţie, K_d (sau D)	$K_d=\frac{C_s}{C_l}$ C_s - cantitatea de ion / g de schimbător uscat (sau mL de schimbător îmbibat); C_l - cantitatea de ion / mL soluţie la echilibru	Descrie, în condiţii de echilibru, afinitatea unui ion pentru faza de schimbător. Cu cât este mai mare diferenţa între valorile coeficienţilor de distribuţie ai unor ioni diferiţi, cu atât separarea lor va fi mai bună.
Factorul de separare, $\alpha_{A/B}$	$\alpha_{A/B}=\frac{K_{d_A}}{K_{d_B}}$	Descrie preferinţa manifestată, în procesul de schimb ionic, de un ion, în comparaţie cu altul, în condiţii experimentale bine determinate.

La utilizarea schimbătorilor de ioni trebuie să se aibă în vedere că ei nu pot schimba orice cantităţi de ioni. O anumită cantitate de schimbător de ioni poate schimba numai o cantitate limitată de ioni, corespunzătoare unui număr de sarcini electrice date. Puterea de schimb ionic a unui schimbător de ioni se apreciază prin capacitatea de schimb ionic, care se exprimă prin cantitatea de ioni în miliechivalenţi (milivali) pe care îi poate schimba 1 gram de schimbător de ioni (răşină) în stare uscată. Pentru cationiţii puternic acizi, capacitatea de schimb ionic este de 2 milivali / mL, iar pentru anioniţi de cca 1 mval / mL [v.

tabelul III.33]; M_{HCl} = 36,5 u.m.a; val = Echivalent chimic (Eq) = 36,5 g; mval = mEq = 0,0365: 1 mval H^+ = 0,001 g, 1 mval Cl^- = 0,0355 g. Capacitatea de schimb ionic depinde de o serie de factori, cum ar fi: numărul grupelor funcţionale active din macromolecula schimbătorului de ioni; gradul de reticulare a matricei; porozitatea; granulaţia; gradul de ionizare al grupelor funcţionale active; afinitatea (selectivitatea) grupelor funcţionale; natura ionilor de schimb etc.

III.5-3.
SELECTIVITATEA SCHIMBULUI IONIC

Selectivitatea schimbului ionic depinde de natura schimbătorului de ioni; natura grupelor funcţionale active pe care le conţine schimbătorul de ioni; natura, mărimea şi sarcina electrică a ionilor; gradul de reticulare; porozitate; viteza reacţiilor de schimb ionic; temperatură şi alţi factori.

Reacţiile de schimb ionic se desfăşoară cu respectarea principiului conservării sarcinilor electrice – de exemplu [*figura III.48*]:

$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2Na^{+}_{(R)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(R)} + 2Na^{+}_{(aq)}$$

$$SO^{2-}_{4(aq)} + 2Cl^{-}_{(R)} \leftrightarrow SO^{2-}_{4(R)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$$

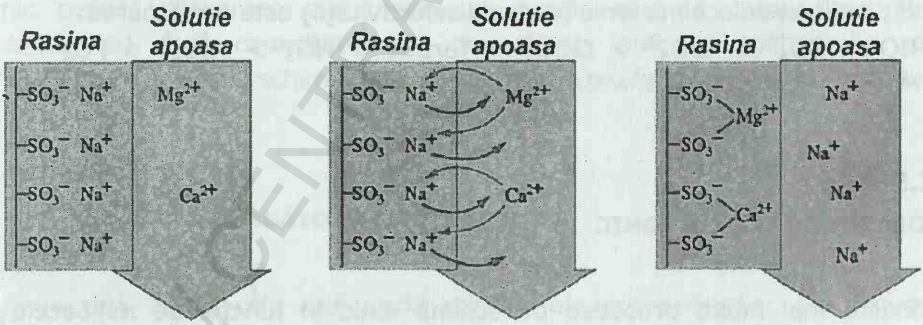


Figura III.48. Procese de schimb ionic

Afinitatea cationilor pentru schimbătorul de cationi puternic acid de tip sulfonic este proporţională cu sarcina lor electrică şi variază în ordinea:

$Th^{4+} > Al^{3+} > Co^{2+} > K^+$

Pentru ionii de aceiaşi sarcină electrică, selectivitatea schimbului ionic pentru un schimbător de ioni puternic acid variază în ordinea:

$Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+ < Tl^+$;

$Mn^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+}$

$Al^{3+} < Sc^{3+} < Y^{3+} < Eu^{3+} < Sm^{3+}$

Din punct de vedere practic este foarte important faptul că ionul de hidrogen este înlocuit în schimbătorii de cationi puternic acizi de către aproape toţi cationii (deosebire faţă de procesele de adsorbţie). În cazul schimbătorilor de cationi slab acizi care conţin grupări carboxilice, ionul de hidrogen se substituie greu sau deloc în mediu acid deoarece ionul carboxilat este o bază tare.

În cazul schimbătorilor de anioni schimbul ionic se realizează, de asemenea, cu respectare stoichiometriei sarcinilor electrice, afinitatea anionilor faţă de schimbători variind în ordinea:

$[Fe(CN)_6]^{4-} > [Fe(CN)_6]^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$

În cazul schimbătorilor de anioni puternic bazici afinitatea anionilor faţă de schimbător variază în ordinea:

Dowex 1: $I^- > C_6H_5O^- > HSO_4^- > ClO_3^- > NO_3^- > Br^- > CN^- > HSO_3^- > NO_2^- > Cl^- > HCO_3^- > CH_3COO^- > F^- > HO^-$

Dowex 2: $C_6H_5O^- > I^- > HSO_4^- > ClO_3^- > NO_3^- > Br^- > CN^- > HSO_3^- > NO_2^- > Cl^- > HO^- > CH_3COO^- > F^-$

Pentru schimbătorii de ioni slab bazici, selectivitatea anionilor pentru schimbătorul de ioni variază în ordinea:

$HO^- > Citrat^- > HSO_4^- > C_2O_4^{2-} > H_2PO_4^- > H_2AsO_4^- > NO_3^- > I^- > Br^- > SCN^- > Cl^- > F- > CH_3COO^- > HCO_3^-$

În cazul schimbătorilor anionici care conţin gruparea funcţională $\equiv N^+H$, ordinea de schimb ionic (ordinea selectivităţii) este următoarea:

$HO^- > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > Citrat^- > Tartrat^- > NO_3^- > AsO_4^{3-} > PO_4^{3-} > MoO_4^{2-} > CH_3COO^- > I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

III.5-4.
PROCEDEE DE SCHIMB IONIC

Există mai multe procedee de schimb ionic în funcţie de mijloacele tehnice utilizate. Dintre acestea, mai frecvent utilizat este procedeul de schimb ionic pe coloană, când se utilizează ca suport pentru schimbătorii de ioni coloane (tuburi) de sticlă (sau materiale plastice, de preferat transparente) cu diferite diametre şi înălţimi.

Schimbătorii de ioni nu se introduc direct, în stare uscată, în coloana de sticlă, ci mai întâi aceştia trebuie pregătiţi (condiţionaţi). În primul rând schimbătorii de ioni se pun în contact cu apa în pahare cilindrice, deoarece schimbătorii de ioni trebuie introduşi şi menţinuţi în coloanele de schimb ionic în stare umedă. În general schimbătorii de ioni şi în special cei cu grupe

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

funcţionale active sulfonice în contact cu apa se umflă, mărindu-şi considerabil volumul. Dacă umectarea se face în coloana de sticlă, există riscul spargerii acesteia. Apa se pune în cantitate redusă astfel încât amestecul schimbător de ioni – apă să nu conţină bule de aer. Abia după umectarea completă schimbătorul de ioni se introduce în coloana de sticlă. În coloana de schimb ionic schimbătorul trebuie să fie permanent acoperit cu un strat de apă de cca 0,5 – 1,0 cm. De asemenea, în coloana de schimb ionic schimbătorul trebuie să aibă un anumit grad de afânare şi de dispersie pentru a se asigura o suprafaţă de contact ridicată cu soluţia apoasă, precum şi pentru a se asigura o scurgere uşoară a soluţiei prin coloana de schimb ionic.

Înainte de utilizare, coloana de schimb ionic se spală de câteva ori, alternativ, cu soluţii acide şi alcaline diferite. Ultima spălare se face în funcţie de modul în care trebuie să funcţioneze schimbătorul de ioni. Astfel, dacă acesta trebuie să funcţioneze ca schimbător de protoni, ultima spălare se face cu o soluţie acidă (de regulă, HCl diluat), iar apoi se face o singură spălare cu apă. Nu este indicat să se facă prea multe spălări, deoarece excesul de apă poate anula capacitatea de schimb ionic. După utilizare, schimbătorul se regenerează prin spălări succesive cu soluţii de spălare adecvate – de exemplu: cationiţii se regenerează cu soluţii acide diluate.

Scimbul ionic se poate realiza şi pe hârtii de schimbătoare de ioni sau membrane schimbătoare de ioni. De exemplu – hârtiile celulozice cromatografice Whatman, Schleicher-Schüll etc., au o capacitate de schimb ionic redusă, deoarece ele conţin un număr mic de grupe funcţionale (carboxilice), însă capacitatea lor de schimb ionic se poate mări prin impregnarea cu răşini schimbătoare de ioni, prin oxidare cu oxizi de azot etc.

III.5-5.
APLICAŢIILE SCHIMBĂTORILOR DE IONI

• Una dintre cele mai vechi utilizări ale schimbătorilor de ioni este dedurizarea apei. Pentru aceasta se utilizează schimbători de ioni puternic acizi foma H^+ care reţin din apă cationii conform echilibrelor de schimb ionic:

$$M^{n+}_{(aq)} + nH^+_{(R)} \leftrightarrow M^{n+}_{(R)} + nH^+_{(aq)} \qquad \text{(III.138)}$$

M = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} etc

Pentru îndepărtarea anionilor, apa este trecută prin cationit şi apoi printr-un anionit forma HO^- când au loc următoarele procese de schimb ionic:

$$A^{n-}_{(aq)} + nHO^-_{(R)} \leftrightarrow A^{n-}_{(R)} + nHO^-_{(aq)} \qquad \text{(III.139)}$$

A = Cl, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, NO_3^- etc.

Tabelul III.33. Clasificarea schimbătorilor de ioni [adaptare după *Gh. Morait şi L. Roman, 1983*].

Tipul reţelei matricei	Grupa activă	Denumirea schimbătorului de ioni	Capacitatea de schimb		pH*	T[°C]**
			mval/g	mval/mL		
Cationiţi puternic acizi						
Fenolică	SO_3H	Wofatit F	2,90	0,7	-	50
		Wofatit P	1,90	0,3	-	97
		Lewatit PN	2,25	0,9	8,5	95
		Kationit KU	4,00	-	-	-
		Katex FN	2,40	-	9,5	95
		Duolit C3	2,90	1,2	-	60
		Duolit C1o	2,90	0,6	-	40
Polistiren	SO_3H	Amberlit IR120	4,20	1,9	14	120
		Amberlit IR122	-	2,1	14	120
		Amberlit IR124	-	2,1	14	120
		Amberlit IR200	4,30	1,75	14	120
		Duolit C20	5,10	2,1	-	150
		Duolit C25	5,10	1,7	-	150
		Dowex 50	5,40	0,24	14	150
		Lewatit S100	4,75	2,3	12	110
		Wolfatit KPS200	4,50	1,3	12	115
		Permutit RS	5,50	2,4	1,4	115
Cationiţi cu aciditate medie						
Polistiren	$PO(OH)_2$	Duolit ES63	6,60	3,1	-	60
		Kationit RF	6,80	-	-	60
Cationiţi slab acizi						
Fenolică	COOH	Wofatit CN	2,00	-	-	30
		Lewatit CNO	4,00	2,0	8	40
Poliacrilică sau poli-metacrilică	COOH	Amberlit IRC50	10,0	3,5	14	121
		Wofatit CF300	4,50	-	-	30
		Duolit CS101	10,2	3,3	-	100
		Permutit C	11,0	4,0	-	-
Anioniţi foarte puternic bazici						
		Amberlit IRA 401	3,40	0,8	14	75
		Duolit A 101	4,00	1,3	-	120
		Dowex 1	3,60	1,4	14	150
		Lewatit M500	3,30	-	14	70
		Permuit ESB	3,20	1,3	14	100
Anioniţi puternic bazici						
Polifenol	$^+NR_3$	Wolfatit L 150	10,0	-	13	50
		Wolfatit L 165	8,00	-	13	50
		Lewatit MN	2,30	-	14	50
Polistiren	$^+NR_2R_1$	Amberlit IRA 410	3,10	1,45	12	50
		Permutit ES	3,20	1,3	14	100
		Duolit A102	4,00	1,3	-	100
		Dowex 2	3,70	1,3	14	150
		Lewatit M600	3,30	-	14	-
Anioniţi slab bazici sau cu bazicitate medie						
Polistiren	NHR	Amberlit IR W	5,00	2,0	14	100

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

	NR_2	Dowex 3	5,50	2,5	-	65
Polifenol	NHR NR_2	Amberlit IR 4B	10,0	2,5	13	40
		Duolit A7	9,10	2,5	-	60
		Duolit A30	9,50	2,8	-	80
		Lewatit MIH	6,00	2,0	14	30
		Permutit E	2,0	2,0	12	100
		Anionit AN-2F	2,0	-	-	

*pH-ul admis. **Temperatura maximă.

De notat că ionii H^+ şi HO^- din apa demineralizată se neutralizează reciproc astfel încât apa care se obţine are un pH neutru.

Tabelul III.34. Aplicaţii ale schimbătorilor de ioni la separarea cationilor [adaptare după *Gh. Morait şi L. Roman, 1983*].

Cationi separaţi	Schimbător de ioni utilizat	Eluenţi utilizaţi
Li^+, Na^+, K^+	Wofatit KSP-200(H)	HCl 0,1 M pentru Li^+ şi Na^+ HCl 1 M pentru K^+
	Amberlit IR-130(H)	HCl 0,2 M în CH_3OH 30 % pentru Li^+ HCl 0,2 M pentru Na^+ HCl 0,5 M pentru K^+
Na^+, Mg^{2+}	Dowex 50(H)	HCl 0,1 M pentru Na^+ HCl 2 M pentru Mg^{2+}
Cu^{2+}, Hg^{2+}	KU-1G(H)	H_2SO_4 1,5 M pentru Cu^{2+} HCl-NH_4Cl 1:1 pentru Hg^{2+}
Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}	Dowex (Cl)	HCl 6 M pentru Mn^{2+} HCl 2,5 M pentru Cu^{2+} HCl 0,5 M pentru Fe^{3+}
Ag^+, Pb^{2+}	Dowex 1	HNO_3 2 M (pH=2) pentru Pb^{2+} NH_4OH 2 M pentru Ag^+
Mg^{2+}, Ca^{2+}	Dowex 50(H)	HCl 1,05 M pentru Mg^{2+} HCl 2 M pentru Ca^{2+}

• Dezagregarea cu schimbători de ioni. Utilizând un schimbător de ioni (cationit) puternic acid (de tip sulfonic), se poate dezgrega sulfatul de bariu. Sulfatul de bariu este greu solubil în apă:

$$BaSO_{4(solid)} \leftrightarrow BaSO_{4(aq)} \leftrightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \qquad \text{(III.140)}$$

$$P_{S(BaSO_4)} = [Ba^{2+}].[SO^{2-}_4] = 1{,}10.10^{-10} \qquad \text{(III.141)}$$

Prin agitarea unei suspensii apoase de sulfat de bariu cu un schimbător de ioni adecvat [*tabelul III.33*] are loc procesul de schimb ionic:

$$Ba^{2+}_{(s)} + 2H^+_{(R)} \leftrightarrow Ba^{2+}_{(R)} + 2H^+_{(aq)} \qquad \text{(III.142)}$$

Datorită reacţiei III.142 scade concentraţia Ba^{2+} în soluţie, ceea ce determină deplasarea echilibrului de disociere şi dizolvare III.140 spre dreapta, adică în sensul dizolvării sulfatului de bariu:

$$BaSO_{4(solid)} \leftrightarrow Ba^{2+}_{(s)} + SO^{2-}_{4(s)} + 2H^+_{(R)} \leftrightarrow Ba^{2+}_{(R)} + SO^{2-}_{4(aq)} + 2H^+_{(aq)} \qquad \text{(III.143)}$$

În soluţia obţinută se poate determina cantitativ anionul sulfat. Prin eluţia cu o soluţie diluată de HCl, Ba^{2+} este trecut în soluţie unde poate fi determinat cantitativ.

• Analiza ionilor. În literatura de specialitate există numeroase exemple şi aplicaţii referitoare la separarea amestecurilor de ioni cu schimbători de ioni [*tabelul III.34*]. În analiza chimică calitativă schimbătorii de ioni pot fi utilizaţi la analiza sistematică a cationilor pentru separarea lor, atât pe grupe analitice, cât şi în cadrul grupelor analitice.

Schimbătorii de ioni (cationiţi şi anioniţi) pot fi utilizaţi şi pentru analiza calitativă a ionilor (identificarea acestora) – în multe cazuri reacţiile de identificare pentru ioni fiind mult mai sensibile (limitele de detecţie sunt mult mai mici) decât în cazul reacţiilor de identificare efectuate prin alte procedee.

BIBLIOGRAFIE

Alders L. (1955). *Liquid-Liquid Extraction*. Elsevier, New York

Alimarin I.P., Fried B.I. (1962). *Microanaliza chimică cantitativă*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Aksu Z., Gönen F. (2006). *Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves*. Sep. Purif. Technol., 49, 205-216.

Arik T., Türker A.R. (1991). *Investigation on the preconcentration of trace elements on polyacrylonitrile*. Fresenius J. Anal. Chem., 339, 874.

Atia A.A., Donia A.M., Shahim A.E. (2005). *Studies on the uptake behavior of a magnetic Co_3O_4 – containing resin for Ni(II), Cu(II) and Hg(II) from their aqueous solutions*. Sep. Purif. Technol., 46, 208-213.

Baiulescu G., Dăneţ A.F. (1972). *Extracţia cu solvenţi*. În: Metode de separare în chimia analitică, vol. I. Centrul de Documentare al Industriei Chimice şi Petroliere, Bucureşti.

Baiulescu G. (1973). *Extracţia cu solvenţi în chimia analitică*. În: „Metode moderne de analiză", partea a IV-a. Centrul de Documentare al Industriei Petrolului şi Chimiei, Bucureşti.

Becker H. (coord.) et al. (1980). *Organicum. Chimie organică practică*. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Berg E.W. (1963). *Physical and Chemical Methods of Separation*. McGraw Hill., New York.

Biesuz R., Pasavento M., Alberti G., Riva F.D. (2001). *Investigation on sorption equilibria of Mn(II), Cu(II) and Cd(II) on a carboxylic resins by the Gibbs-Donnan model*. Talanta, 55, 541-550.

Bold A. (1974). *Metode de separare şi concentrare*, vol. I-II. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

Bratu Em. A. (1984). *Operaţii unitare în industria chimică* (vol. I; II). Ed. Tehnică, Bucureşti.

Bruzzoniti M.C., Sarzanini C., Mentasti E. (2000). *Preconcentration of contaminants in water analysis*. J. Chromatogr. A, 902, 289-309.

Bulgariu D., Gavriloaiei T. (1996). *Practicum de chimie. Partea I: Analiza calitativă anorganică*. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

Bulgariu D. (2002). *Separation and Concentration of Minerals from the Zeolitic Volcanic Tuffs*. Analytical Considerations. Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, s. Geologie, XLVIII, 1, p. 41-51.

Bulgariu D., Bulgariu L., Pui A. (2004). *The extraction and determination of cadmium from Soils (I)*. Analele Ştiinţifice ale Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, s. Geologie, XLIX-L, p. 31-44.

Bulgariu D., Bulgariu L. (2006). *The aplications of extraction in aqueous two-phase systems to decontamination of polluted soils with heavy metals.* Lucrări Ştiinţifice - seria Agronomie U.S.A.M.V. Iaşi, vol. 49, p. 1213-1218.

Bulgariu D. (coord.) (2005-2006). *Metode instrumentale de analiză în geoştiinţe* (vol. I-IV). Casa Editorială Demiurg, Iaşi.

Bulgariu D. (2005*). Procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România. Vol. I – Aspecte geochimice*. Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

Bulgariu D., Rusu C., Bulgariu L. (2007). *Applicability and limits of sequential liquid-solid extraction for determination of heavy metals from soils*. Analele Ştiinţifice ale Universităţii din Oradea, fascicula Chimie, Vol. XIV, p. 12-25.

Bulgariu D., Rusu C., Bulgariu L. (2013). *Current best practices for inorganic analysis* (Chapter 3; p. 35-49). In: Gavrilescu Maria and Bulgariu Laura (eds.) „Contaminated soils: a guide to sampling and analysis", Future Science Ltd, Unitec House, London, N3 1QB, UK.

Bulgariu L., Bulgariu D. (2006). *The Hg(II) Extraction in PEG-Based Aqueous Two-Phase System In Presence of Halide Ions. I. The Liquid Phases Analysis*. Central European Journal of Chemistry, 4(2), p. 246-257.

Bulgariu L., Bulgariu D., Sârghie I., Măluţan Th. (2007). *Cd(II) Extraction in PEG-based two-phase aqueous systems in the presence of iodide ions. Analysis of PEG-rich solid phases*. Central European Journal of Chemistry, 5 (1), p. 291-302.

Bulgariu L., Bulgariu D. (2007). *The extraction of Zn(II) in aqueous PEG(1550) – $(NH_4)_2SO_4$ two-phase systems using Cl^- ions as extracting agent*. Journal of Serbian Chemical Society, 72(3), p. 289-297.

Bulgariu L., Bulgariu D. (2007). *The partition of Zn(II) using halide ions extractants in aqueous PEG-based two-phase systems*. Separation Science & Technology, 42(5), p. 1093-1106.

Bulgariu L., Bulgariu D. (2008). *Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol-inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and*

stability constants of extracted species. Journal of Chromatography A, 1196-1197 (1-2), p. 117-124.

Bulgariu L., Bulgariu D. (2008). *Cd(II) extraction in PEG (1550)-$(NH_4)_2SO_4$ aqueous two-phase systems using halide extractants*. Journal of the Serbian Chemical Society 73(3), p. 341-350.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Bulgariu L., Bulgariu D. (2011). *Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyetilene glycol – based two-phase system*. Separation & Purification Technology, 80(3), p. 620 – 625.

Bulgariu L., Bulgariu D. (2013). *Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems*. Separation and Purification Technology, 118, p. 209-216.

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Cassella R.J., Magalhães O.I.B., Couto M.T., Lima E.L., Neves M.A.F.S., Couthinho F.M.B. (2005). *On-line Preconcentration and Determination of Zn in natural Water Samples Employng a Styrene-Divinylbenzene Functionalized Resin and Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Anal. Sci., vol. 21, 939-944.

Caşcaval D. (2000). *Tehnici de separare şi concentrare specifice în industria biochimică*. Ed. Univ. „Gh. Asachi", Iaşi.

Caşcaval D., Oniscu C., Galaction A.I. (2004). *Inginerie biochimică şi biotehnologie. 3. Procese de separare*. Ed. Performantica, Iaşi.

Chmielewski A.G., Urbanski T.S., Migdal W. (1997). *Separation technologies for metals recovery from industrial wastes*. Hydrometallurgy, 45, 333-344.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Crăiescu I., Krauss S., Constantin D. (1982). *Prepararea substanţelor minerale utile*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Crompton A.T. (1996). *Determination of Anions. A Guide for the Analytical Chemist*. Springer, Berlin

Dăneţ A.F. (1995). *Metode instrumentale de analiză chimică*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dâmov A.M. (1952). *Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Dean J. A. (1969). *Chemical Separation Mehods*. D. van Nostrand Co., New York.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw Hill, Inc., New York.

Dean J.A. (1998). *Extraction Methods for Environmental Analysis*. Wiley, New York.

de Fátima Alpendurada M. (2000). *Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis.* Journal of Chromatography A, 889, p. 3–14.

Demetrescu A., Tutoveanu A., Ionescu M. (1966). *Analiza tehnică a minereurilor.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Duca Al., Nacu Al., Calu C. (1980). *Chimie analitică şi analiză instrumentală. Vol 2: Titrimetria. Analiza de gaze. Metode de separare.* Institutul Politehnic Iaşi, Facultatea de Tehnologie chimică (litogr.).

Dyrssen D., Liljenzin J.O., Rydberg J. (1967). *Solvent Extraction Chemistry.* Elsevier, Amsterdam.

Energlyn L., Brealey L. (1971). *Methdos in Geochemistry and Geophysics – Analytical Geochemistry.* Elsevier, Amsterdam.

Fifield F.W., Kealey D. (2000). *Principles and practice of analytical chemistry* (5 Edition). Blackwell Science Publishing, Oxford.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (Eds.). (1988). *Water Analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance.* Springer-Verlag, Berlin.

Fritz J.S. (1999). *Analytical Solid-Phase Extraction*, Wiley, New York, USA.

Gill R. (1997). *Modern Analytical Geochemistry. An Introduction to Quantitative Analysis Tecniques for Earth, Environmental and Material Scientists.* Addison Wsley Longman Ltd., Essex, UK.

Hancock R.D. (1997). *Approaches to Predicting Stability Constants. A critical Review.* Analyst, vol. 122, 51R-58R.

Hanson C. (1971). *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction.* Pergamon Press, New York.

Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques.* Pretince Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry.* McGraw Hill, Boston.

Ho T.S., Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K.E. (2002). *Recovery, enrichment and selectivity in liquid-phase microextraction - Comparison with conventional liquid–liquid extraction.* Journal of Chromatography A, 963, p. 3–17.

Humphrey J.L., Keller II G.E. (1997). *Separation Process Technology.* McGraw-Hill, New York.

Iorga N. (1985). *Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor.* Ed. Univ. „Al.I.Cuza" Iasi.

Irving H., Williams R.J.P. (1961). *Liquid-Liquid Extraction.* In: "Treatise on Analytical Chemistry" (I.M. Kolthoff and P.I. Elving, eds.), part. I, vol. 3. Intersciences, New York.

Jeffery P. (1983). *Metode chimice de analiză a rocilor.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Jercan E. (1983). *Metode de separare în chimia analitică.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Kantipuly C., Katragadda S., Chow A., Gesser H.D. (1990). *Chelating polymers and related supports for sorption and preconcentration of trace metals.* Talanta, 37, 499.

Karger B.L., Snyder L.R., Horvath C. (1961). *Introduction to Separation Science*. Wiley-Interscience, New York.

Kékedy L. (1982). *Chimie analitică calitativă*. Ed. Scrisul Românesc, Craiova.

Kenner C.T. (1973). *Instrumental and Separation Analysis*. A Bell Howell Comp., Columbus, Ohio.

King C.J. (1980). *Separation Processes*. McGraw Hill, New York.

Kisler J., Daehler A., Stevens G.W., O'Connor A.J. (2001). *Separation of biological molecules using mesoporous molecular sieves*. Microporous Mesoporous Matter., 44-45, 769-774.

Kociałkowski W.Z., Diatta J.B., Grzebisz W. (1999). *Evaluation of Chelating Agents as Heavy Metals Extractants in Agricultural Soil under Threat of Contamination*. Polish J. of Environ. Studies, 8(3), p. 149-154.

Koester C.J., Simonich S.L., Esser B.K. (2003). *Environmental Analysis*. Anal. Chem., 75, 2813-2829.

Kumar M., Rathore D.P.S., Singh A.K. (2000). *Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II)*. Talanta, 51, 1187-1196.

Liteanu C., Hopîrtean E. (1972). *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Liteanu C., Gocan S., Bold A. (1981). *Separatologie analitică*. Ed. Dacia, Cluj-Napoca.

Lo T.C., Baird M.H.I., Hanson C. (1991). *Handbook of Solvent Extraction*. Krieger Publishing Co., Malabar, FL.

Luca C., Duca Al., Crişan I.Al. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Luo Y.Z., Adams M., Pawlyszyn J. (1997). *Aqueous Sample Direct Extraction and Analysis by Membrane Extraction With a Sorbent Interface*. Analyst, 122, p. 1461-1469.

Macarovici C.Gh. (1979). *Analiza chimică cantitativă anorganică*. Ed. Academiei RSR.

Macoveanu M., Bîlbă D., Bîlbă N., Gavrilescu M., Şoreanu. G. (2002). *Procese de schimb ionic în protecţia mediului*. Ed. Matrix Rom, Bucureşti.

Marcus Y., Kertes A.S. (1969). *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*. Wiley-Interscience, London.

Massart D.L., Dijkstro A., Kaufmann L. (1978). *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures*. Elsevier, London.

Mănescu S., Cucu M., Diaconescu M.L. (1978). *Chimia sanitară a mediului*. Ed. Medicală, Bucureşti.

Mester Z., Cremisini C., Ghiara E., Morabito R. (1998). *Comparison of two sequential extraction procedures for metal fraction in sediment samples*. Analitica Chimica Acta, 359, p 133-142.

Mester Z., Sturgeon R., Pawliszyn J. (2001). *Soild phase microextraction as a tool for trace element speciation*. Spectrochimica Acta, B.56, p. 233-260.

Miller J.M. (1975). *Separation Methods in Chemical Analysis*. Wiley, Chichester.

Minczewski J., Chwastowska J., Dybczyński R. (1982). *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*. Ellis Horwood, Chichester.

Morait Gh., Roman L. (1983). *Chimie analitică*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Morrison G., Freiser H. (1957). *Solvent extraction in analytical chemistry*. Willey, New York.

Obrejanu Gr. (editor) (1964). *Metode de cercetare a solului*. Ed. Acad. R.P.R., Bucureşti.

Padro P., López-Sánchez J.F., Rauret G. (1998). *Characterisation, validation and comparison of three methods for the extraction of phosphate from sediments*. Analytica Chimica Acta, 376, p. 183-195.

Patterson J., Pasino R. (1987). *Metal Speciation, Separation, and Recovery*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea.

Pawliszyn J. (1997). *Solid Phase Microextraction*. Wiley – CGH, New York.

Pawliszyn J. (eds.) (2002). *Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory*. Elsevier, Amsterdam.

Perescu N.E. (1985). *Chimia extracţiei cu solvenţi şi aplicaţii*. Ed. Academiei R.S.R, Bucureşti, (1985).

Pietrzyk D.J., Franck C.W. (1989). *Chimie analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Poole C.F. (2003). *New trends in solid-phase extraction*.Trends in Analytical Chemistry, 22(6), p. 362-373.

Popa Gr., Croitoru V. (1971). *Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Popescu R. (1982). *Metode fizico-chimice de analiză în geochimie. Note de curs şi lucrări practice*. Universitatea Bucureşti (litogr.).

Pungor E. (1995). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, Boca Raton, Florida, SUA.

Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., López-Sánchez J.-F. (1994). *Evaluation of sequenial extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 349, p. 808-814.

Răileanu M. (1981). *Influenţa mediului asupra reactivităţii chimice*. Ed. Scrisul Românesc, Craiova, (1981), p. 401.

Richardson S.D. (2001). *Water Analysis*. Anal. Chem., 73, 2719-2734.

Roman L., Bârzu O. (1979). *Implicaţii biomedicale ale combinaţiilor complexe*. Ed. Dacia, Cluj Napoca.

Rydberg J., Musikas C., Choppin G.R. (Eds.) (1992). *Principles and Practices of Solvent Extraction*. Marcel Dekker, Inc., New York.

Sahuquillo A., Rigol A., Rauret G. (2003). *Overview of the use of leaching / extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments*. Trends in Analytical Chemistry, 22 (3), p. 152-159.

Sârghie I. (1995). *Mecanismul extracţiei complecşilor metalici*. Ed. „Gh. Asachi", Iaşi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sârghie I. (2001). *Metode de separare în chimia analitică*. Ed. „Gh. Asachi", Iaşi.
Sekine T., Hasegawa Y. (1977). *Solvent Extraction in Chemistry*. Marcel Dekker, New York.
Sibilia J.P. (1996). *A Guido to Materials Characterization and Chemical Analysis* (Second Editon). Wiley-VCH, New York.
Simpson N.J.K. (Ed.) (2000). *Solid-Phase Extraction: Principles, Strategies and Applications*. Marcel Dekker, New York, USA.
Smales A.A., Wager L.R. (eds.) (1960). *Methods in Geochemistry*. Interscience, New York.
Smoth M.G., Cresser M.S. (2003). *Soil & Environmental Analysis. Modern Instrumental Techniques* (Third Edition). Marcel Dekker, New York.
Soare S. (1963). *Extracţia lichid-Lichid*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Smyth M.R. (eds.) (1992). *Chemical Analysis in Complex Matrices*. Englewood Cliffs: Pretince Hall.
Tofan L., Bulgariu L., Toma O. (2007). *Biochimie analitică. Vol. I: Metode chimice de analiză. Metode de separare şi concentrare*. Casa Editorială Demiurg, Iaşi.
Van Horne K.C. (1985). *Sorbent Extraction Technology*. Analytichem International.
Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. van Nostrand comp., New York.
Wilson C.L., Wilson D.W. (1962). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, Amsterdam.
Zolotov Yu.A., Kuzmin N.M. (1973). *Concentrarea prin extracţie*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Zolotov Yu.A., Kuzmin N.M. (1990). *Preconcentration of Trace Elements*. Elsevier, Amsterdam.
Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.
Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).
Dicţionarul Hütte. Manualul inginerului – fundamente (ed. A 29-a) (1989). Ed. Tehnică, Bucureşti.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂȚII
„ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI
700109 Iași, Pinului 1A, tel./fax 0232 314947
Apărut: 2014
Comanda: 519

Informații și comenzi:
www.editura.uaic.ro
editura@uaic.ro

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Problematica generală a metodelor instrumentale de analiză a fost cuprinsă în trei volume: primele două volume tratează predominant aspectele de ordin teoretic, iar volumul al treilea abordează partea aplicativă a metodelor instrumentale de analiză. Modul de structurare a materialului urmează logica normală de realizare a studiilor experimentale din domeniul Geoştiinţelor: pregătirea probelor pentru analize, determinările propriu-zise şi interpretarea rezultatelor.

În al doilea volum, sunt abordate sistematic principalele metode instrumentale de analiză grupate după criterii metodologice: metode electroanalitice (potenţiometrie, voltametrie, culometrie şi conductometrie), metodele optice de analiză (spectrometria de emisie atomică, spectrometria de absorbţie atomică, spectrometria de absorbţie moleculară în UV-VIS, spectrometria de absorbţie moleculară în IR şi spectrometria de raze X), metode de analiză bazate pe difuzia radiaţiei electromagnetice (nefelometrie şi turbidimetrie) şi spectrometria de masă.

ISBN: 978-606-714-049-1 general
ISBN 978-606-714-093-4 vol. 2

Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" Iaşi